

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A
INFORMATIKY STU V BRATISLAVE



Ing. Miroslava Zemanová Diešková

ELEKTRÓNOVÁ ŠTRUKTÚRA A
TRANSPORTNÉ VLASTNOSTI
ULTRATENKÝCH ROZHRANÍ NA BÁZE
 Al/AlO_x

Dizertačná práca

Vedúci dizertačnej práce: doc. Ing. Peter Bokes, PhD.

Bratislava 2012

Obsah

1	Úvod	4
2	Jednoduchá teória elektrónového transportu	6
2.1	Tunelovanie neinteragujúcich elektrónov	8
2.2	WKB aproximácia	12
2.2.1	Lichobežníková bariéra	14
2.3	Simmonsov model	15
2.3.1	Efekty korelácie	15
2.4	Teplotná závislosť vodivosti	17
2.4.1	Vplyv energetickej štruktúry transmisie na teplotnú závislosť vodivosti	19
3	<i>Ab initio</i> výpočet transportných vlastností	23
3.1	Modelovanie na základe hustotového funkcionálu	25
3.2	Výpočet transportných vlastností pomocou maximálne lokalizovaných Wannierovych funkcií	29
3.2.1	Elektrónová transmisia a Greenove funkcie	29
3.2.2	Maximálne lokalizované Wannierove funkcie	31
3.2.3	Metóda výpočtu	36
3.3	Výpočet transportných vlastností pomocou metódy využívajúcej separovateľný pseudopotenciál	40
4	Ultratenké rozhrania na báze Al/AIO_x/Al	44
4.1	Základné vlastnosti hliníka a kyslíka	48
4.2	Geometrické usporiadanie	49
4.2.1	Overenie geometrického usporiadania	51
4.2.2	Stavebné jednotky	53

4.3	Transportné vlastnosti	56
4.3.1	<i>Ab initio</i> výpočet	56
4.3.2	Jednoduchý model verzus <i>ab initio</i> výpočet	61
4.3.3	Určenie teplotnej závislosti vodivosti	61
5	Molekulové spoje na báze azobenzén-zlato	65
5.1	Molekula azobenzénu	67
5.2	Modelové elektródy	70
5.3	Systém s realistickým usporiadaním elektródy	76
6	Záver	83

1 Úvod

Cieľom fyziky tuhých látok je porozumenie a predpovedanie vlastností materiálov. Jednou z možností je využitie *ab initio* simulácií. Od osemdesiatych rokov dvadsiateho storočia s rozvojom výpočtovej techniky sa dostalo do popredia modelovanie pomocou teórie hustotového funkcionálu (Density Functional Theory - DFT), ktoré skúma vlastnosti tuhých látok v základnom stave [17].

V posledných desiatich rokoch sa zvýšil záujem o elektronické prvky na úrovni atómov a molekúl, s čím súvisí aj skúmanie a predpovedanie ich transportných vlastností. Transport zohráva hlavnú rolu vo funkčnosti všetkých elektronických prvkov, avšak v prípade štruktúr, ktorých rozmery v smere transportu sú úmerné niekoľkým nanometrom si už nevystačíme s klasickou teóriou transportu, ale na rad prichádza kvantová teória elektrónového transportu. V tomto smere zohral významnú rolu Landauerov prístup k tejto problematike. Landauerova formula predstavuje fundamentálny výsledok v teórii elektronického transportu, ktorá hovorí o tom, že pri nulovej teplote konduktancia \mathcal{C} v priblížení neinteragujúcich elektrónov závisí od rozptylových vlastností tejto oblasti [18]. Inými slovami konduktancia \mathcal{C} je priamo úmerná kvantovo mechanickej pravdepodobnosti tunelovania elektrónov s Fermiho energiou cez uvažovanú oblasť, ktorú nazývame taktiež transmisnou funkciou $\mathcal{T}(E_F)$.

Ultratenké rozhrania tvoria súčasť mnohých elektronických prvkov ako sú Josephsonove spoje, GMR senzory či tranzistory. Na to, aby bolo možné určiť ich transportné vlastnosti, je nutné na začiatku definovať tieto rozhrania z pohľadu geometrického usporiadania. Jednou z možností je využiť už spomínané *ab initio* simulácie porovnaním s doterajšími experimentami.

Transportné vlastnosti možno určiť z prvých princípov v kombinácii s Landauerovým formalizmom, ale taktiež metódami, pri ktorých používame rôzne priblíženia.

Elektronické prvky pozostávajúce z jednej molekuly sa považujú za sľubného nástupcu polovodičovej elektroniky. Reprezentatívnym príkladom takéhoto elektronického prvku je organická molekula premostujúca zlaté hroty, na ktoré je ukotvená tiolátovými väzbami (t.j. síra-zlato). Na základe dobrej predikcie správania sa takýchto molekulových spojov možno realizovať funkčné elektronické prvky.

Štruktúra predkladanej práce je nasledovná: 2. a 3. kapitola predstavujú teoretický náhľad na metódy, ktoré boli využité pri výpočtoch; kapitola 4 je zameraná na ultratenké rozhrania Al/AlO_x/Al; posledná kapitola (kapitola 5) pojednáva o molekulových spojoch na báze azobenzén-zlato.

2 Jednoduchá teória elektrónového transportu

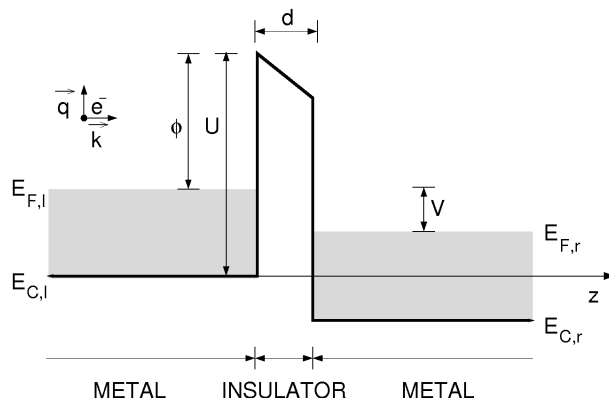
Budeme uvažovať systémy, kde transportné javy podliehajú zákonom kvantovej mechaniky, teda systémy s rozmermi niekoľkých nanometrov. Prečo hovoríme o jednoduchej teórii elektrónového transportu? Zjednodušenie spočíva v tom, že narozdiel od metód vychádzajúcich z prvých princípov sa mikroskopická štruktúra nahrádza efektívnym potenciálom a elektróny sú uvážené ako neinteragujúce častice, ktoré môžu cez takýto efektívny potenciál tunelovať.

Začalo sa to pozorovaním veľmi zvláštneho správania sa kovových elektrických kontaktov, ktoré sa prisúdilo tomu, že kovy k sebe dokonale nepriliehajú a vzniká medzi nimi veľmi tenká štrbina. Na to aby bolo možné takéto správanie objasniť bolo potrebné začať uvažovať kvantovo mechanické tunelovanie elektrónov pri prechode takýmto kontaktom. Ucelený teoretický model správania sa takýchto kontaktov pri rôznych vonkajších potenciáloch v roku 1951 priniesol Ragnar Holm vo svojej práci [1], ktorý nadviazal na teóriu Sommerfelda a Betheho [2], kde uvažovali obdĺžnikový tvar potenciálovej bariéry v dôsledku prítomnosti medzery medzi kontaktmi a len extrémne silné alebo slabé vonkajšie polia. Ďalšími, ktorí sa zaoberali touto problematikou boli Ivar Giaever a John Fisher [3], ktorí sa rozhodli experimentálne overiť skutočnosť, že naozaj dochádza k javu tunelovania a dať to do súvisu s vybudovanou teóriou. Na to, aby mohli merať tunelovacie prúdy, bolo potrebné zabezpečiť, aby vzdialenosť dvoch kovových kontaktov bola nanajvýš niekoľko desiatok Å. Keďže bolo technologicky náročné vytvoriť štrbinu s kontrolovanou šírkou, sa rozhodli vákum nahradiť veľmi tenkou izolačnou vrstvou, ktorá by mala vykazovať podobné vlastnosti, keďže v ideálnom prípade by sa v nej nemali nachádzať žiadne elektrónové stavy. Začali naparovať hliníkové vrstvy, medzi ktorými v rôznych prostrediach nechali prirodzene rásť tenké vrstvy oxidu hliníka. Touto metódou dosiahli veľmi dobrú repro-

dukavateľnosť výsledkov. Merali teplotné závislosti I-V charakteristík a experimentálne ukázali ohmickú (lineárnu) závislosť prúdu pri nízkych napätiach a exponenciálny nárast pre vyššie napätia. Taktiež ukázali exponenciálny pokles vodivosti s nárastom hrúbky oxidu. I keď ich výsledky vykazovali zhodu s teóriou, mali pochobnosti v tom, či skutočne ide o tunelovanie, a preto sa Giaever rozhodol urobiť ďalšie experimenty s jedným alebo oboma supravodivými kovmi, čím chcel overiť relevantnosť predchádzajúcich experimentov. Jeho experimenty boli natoľko presné, že sa mu podarilo experimentálne overiť hodnotu zakázaného pásu v supravodičoch, za čo získal Nobelovu cenu v roku 1974 [4] spolu s Leom Esakim [5] a Brianom Josephsonom [6]. Esaki objavil tunelovacu diódu, čím preukázal tunelovanie elektrónov v tuhých látkach a Josephson predikoval existenciu superprúdu v dôsledku tunelovania elektrónov v pároch v supravodičoch.

Ďalší, kto sa zaoberal teoretickým popisom tenkých izolačných vrstiev medzi kovovými elektródami bol John G. Simmons [7], ktorý v roku 1963 určil tunelovací prúd cez potenciálovú bariéru ľubovoľného tvaru. Tento model sa dodnes štandardne využíva na vyhodnocovanie experimentálnych výsledkov meraní ultratenkých oxidových vrstiev hliníka [8].

2.1 Tunelovanie neinteragujúcich elektrónov



Obr. 1: Obdĺžniková tunelovacia bariéra šírky d a výšky U po priložení napätia V . Efektívna výška bariéry Φ je definovaná vzhľadom na Fermiho energiu E_F .

Najjednoduchší model, ktorým môžeme popísať tunelovanie elektrónov cez rozhrania (napr. systémy hrubá vrstva kovu - tenká vrstva dielektrika - hrubá vrstva kovu) predstavuje obdĺžniková bariéra. Tunelujúce elektróny cez takúto bariéru si zachovávajú energiu, priečnu zložku vlnového vektora a aj fázu. Takéto tunelovanie nazývame koherentným. Ďalej uvažujeme, že elektróny mimo bariéry sú voľné, preto ich možno popísať parabolickým disperzným zákonom.

Majme obdĺžnikovú bariéru, na ktorú je priložené napätie V (obr. 1). Uvažujeme hamiltonián, ktorý je možné na oboch stranách bariéry separovať na časť závislú od z (rovnobežnú so smerom transportu) a na časť, ktorá závisí od x a y , t.j. smery kolmé na smer transportu. Ak si vyberieme za nulovú hladinu energie dno vodivostného pásu na ľavej strane, $E_{C,l} = 0$,

môžeme vyjadriť energiu elektrónu naľavo od bariéry ako¹

$$E = E_z + E_t = \frac{k^2}{2m^*} + \frac{q^2}{2m^*}, \quad (1)$$

a na pravej strane bariéry ako

$$E = E_z + E_t = \frac{k'^2}{2m^*} + \frac{q^2}{2m^*} + E_{C,r}, \quad (2)$$

kde $E_{C,r}$ predstavuje dno vodivostného pásu napravo od bariéry, kde $E_{C,r} = -V$, k je pozdĺžna zložka vlnového vektora kolmá na rozhranie naľavo od bariéry, k' napravo, q je priečna zložka kolmá na smer transportu, m^* je efektívna hmotnosť elektrónu, ktorá sa v reálnych štruktúrach môže líšiť od hmotnosti voľného elektrónu. Keďže sa pri tunelovaní zachováva priečna zložka vlnového vektora, tak môžeme zložku energie v smere transportu napísať ako

$$E_z = \frac{k^2}{2m^*} = \frac{k'^2}{2m^*} + E_{C,r}, \quad (3)$$

Dostatočne ďaleko od bariéry môžeme elektrón popísať vlnovou funkciou pomocou rovinných vln, pre elektrón idúci zľava platí

$$\begin{aligned} \psi_l^L(z) &\approx e^{ikz} + re^{-ikz} && \text{naľavo od bariéry} \\ \psi_l^R(z) &\approx te^{ikz} && \text{napravo od bariéry} \end{aligned} \quad (4)$$

kde r je amplitúda pravdepodobnosti odrazu a t je amplitúda pravdepodobnosti prechodu, ktoré charakterizujú bariéru. Platí, že

$$|r|^2 + |t|^2 = 1, \quad (5)$$

slovami povedané, pravdepodobnosť, že sa elektrón odrazí spolu s pravdepodobnosťou, že prejde cez bariéru je rovná jednej. Pravdepodobnosť pretunelovania elektrónu cez bariéru s danou energiou nazývame aj transmisným koeficientom, pre ktorý teda platí,

$$\mathcal{T}(E_z) = |t|^2. \quad (6)$$

¹V rovniciach sú uvážené atómové jednotky, tj $\hbar = m_e = e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$

Predpokladáme, že pravdepodobnosť pretunelovania elektrónu zľava do prava je tá istá ako zprava do ľava.

V prípade, že začneme uvažovať viac elektrónov, ktoré budú tunelovať cez bariéru, je nutné zaviesť distribučnú funkciu elektrónov f , ktorá hovorí o tom, s akou pravdepodobnosťou sa elektróny pri danej teplote nachádzajú v tom ktorom stave. V prípade elektrónov uvažujeme Fermi-Diracovu distribučnú funkciu, pre ktorú platí

$$f_{l,r} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_z + E_t - E_{F,l,r}}{k_B T}\right)}, \quad (7)$$

kde T je teplota, k_B je Boltzmanova konštanta a $E_{F,l,r}$ sú Fermiho energie na ľavej a pravej strane bariéry.

Prúdová hustota elektrónov dopadajúcich kolmo na bariéru zľava, pričom tieto majú vlnové vektory \mathbf{k}_l z intervalu $(\mathbf{k}_l, \mathbf{k}_l + d\mathbf{k}_l)$, môžeme vyjadriť ako

$$j_l = -\frac{2}{(2\pi)^3} f_l(\mathbf{k}_l) v_l(\mathbf{k}_l) d\mathbf{k}_l, \quad (8)$$

Rýchlosť elektrónov dopadajúcich kolmo na bariéru zľava je

$$v_l(\mathbf{k}_l) = \frac{\delta E(\mathbf{k}_l)}{\delta k} = \frac{k}{m^*}. \quad (9)$$

Potom prúdová hustota elektrónov, ktoré pretunelujú cez bariéru zľava je daná ako

$$j_l = -\frac{2}{(2\pi)^3} \mathcal{T}(E_z) f_l(E) \frac{k}{m^*} d\mathbf{q} dk. \quad (10)$$

Podobne môžeme odvodiť aj vzťah pre prúdovú hustotu elektrónov tunelujúcich zprava, potom

$$j_r = -\frac{2}{(2\pi)^3} \mathcal{T}(E_z) f_r(E) \frac{k'}{m^*} d\mathbf{q} dk'. \quad (11)$$

Ak diferencujeme obe strany rovnice (3), tak potom platí

$$k dk = k' dk' = m^* dE_z. \quad (12)$$

Potom celková hustota prúdu v sme napätového spádu je daná ako rozdiel prúdovej hustôt zľava j_l a zprava j_r preintegrovaných cez všetky \mathbf{k} , t.j.

$$j = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dE_z \int_0^\infty q dq \int_0^{2\pi} d\phi \mathcal{T}(E_z) [f_l(E_z, q) - f_r(E_z, q)]. \quad (13)$$

Prejdením z integrovania cez priečnu zložku vlnového vektora na integrovanie cez energiu ($q dq = m^* dE_t$) a uvážením parabolického disperzného zákona dostávame [9][10]

$$j = \frac{4\pi m^*}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dE_z \mathcal{T}(E_z) \int_0^\infty dE_t [f_l(E_z, E_t) - f_r(E_z, E_t)]. \quad (14)$$

Pri veľmi nízkych teplotách možno Fermiho-Diracovu funkciu uvažovať ako skokovú funkciu, pričom

$$f_l = \begin{cases} 1 & \text{ak } E_z + E_t \leq E_{F,l} \\ 0 & \text{ak } E_z + E_t > E_{F,l} \end{cases} \quad (15)$$

a

$$f_r = \begin{cases} 1 & \text{ak } E_z + E_t \leq E_{F,l} - V \\ 0 & \text{ak } E_z + E_t > E_{F,l} - V \end{cases} \quad (16)$$

Potom posledný výraz rovnice (14) možno graficky znázorniť ako vidíme na obrázku (2).

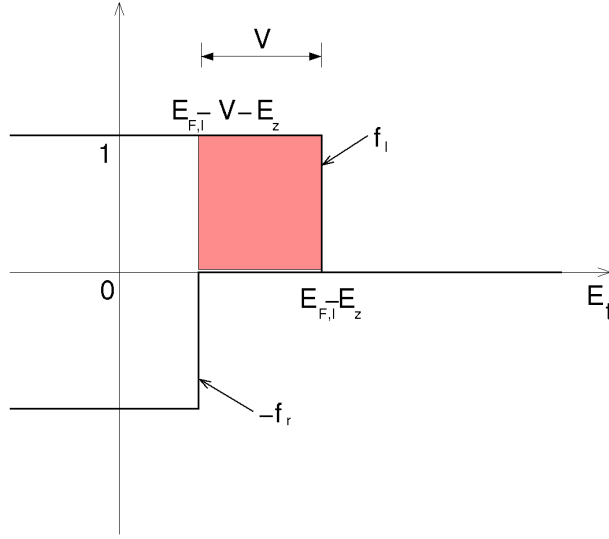
Integrovaním rozdielu skokových fukcií je posledný výraz rovnice (14) rovný V a dostávame

$$j = \frac{m^*}{2\pi^2} \int_0^{E_F} dE_z \mathcal{T}(E_z) V, \quad (17)$$

pričom sme preznačili $E_{F,l}$ na E_F .

Vodivosť na plochu rozhrania pri takýchto podmienkach je potom

$$G/A = \frac{I}{AV} = \frac{j}{V} = \frac{m^*}{2\pi^2} \int_0^{E_F} dE_z \mathcal{T}(E_z), \quad (18)$$



Obr. 2: Rozdiel skokových funkcií f_l a f_r . Šrafovaná plocha znázorňuje integrál tohto rozdielu cez priečnu zložku energie E_t .

kde I je prúd a A je plocha rozhrania. Ak uvažujeme jednoduchú obdĺžnikovú bariéru, pre ňu bude platiť

$$\mathcal{T}(E_z) = \exp\left(-2d\sqrt{2m^*[U(z) - E_z]}\right). \quad (19)$$

2.2 WKB aproximácia

V prípade rozhraní reálny tvar potenciálu je komplikovanejší ako obdĺžniková bariéra. Wenzel-Kramers-Brillouinova (WKB) aproximácia [11] predstavuje metódu na výpočet transmisného koeficientu tunelovacej bariéry, ktorej potenciál $U(z)$ má pomaly meniaci sa charakter, t.j. potenciál sa mení mierne na de Broglieho vlnovej dĺžke častíc, ktoré tunelujú cez bariéru, teda podmienka WKB aproximácie je daná vzťahom [12]

$$\frac{|m^*U'(z)|}{|2m^*(E - U(z))|^{3/2}} \ll 1, \quad (20)$$

kde $U'(z)$ je derivácia potenciálu podľa z .

Ak uvážime WKB aproximáciu, potom transmisný koeficient má tvar

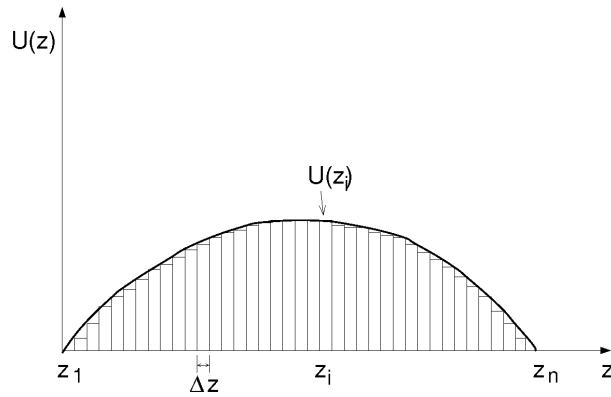
$$\mathcal{T}(E_z) = \exp\left(-2 \int_{z_1}^{z_2} \sqrt{2m^*[U(z) - E_z]} dz\right), \quad (21)$$

kde $U(z)$ je absolútna výška bariéry v danom mieste a rozdiel $z_2 - z_1$ udáva šírku bariéry, s ktorou exponenciálne klesá pravdepodobnosť tunelovania.

Bez toho aby sme exaktne odvodzovali tento vťah, môžeme na tento problém nazeráť nasledovne. Uvažujme pomaly sa meniaci potenciál, ktorý nahradíme súborom n obdĺžnikových bariér so šírkou Δz (obr. 3). Pravdepodobnosť tunelovania potom bude daná ako súčin pravdepodobností jednotlivých obdĺžnikových bariér, teda

$$\begin{aligned} \mathcal{T}(E_z) &= \prod_i^n \exp\left(-2\sqrt{2m^*[U(z_i) - E_z]}\Delta z\right) = \\ &= \exp\left(-2\sum_i^n \sqrt{2m^*[U(z_i) - E_z]}\Delta z\right) \end{aligned} \quad (22)$$

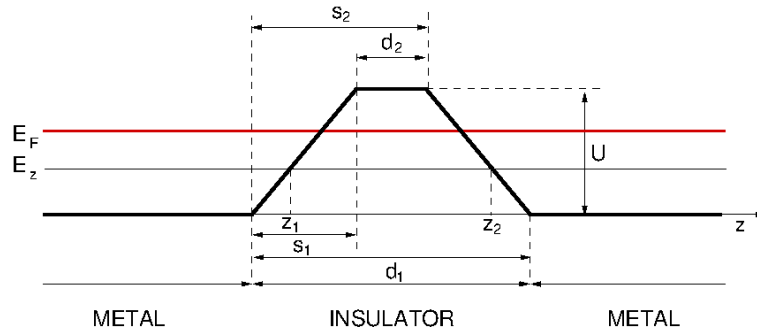
V limite, že $\Delta z \rightarrow 0$ dostávame už spomínaný vzťah (21), pričom $z_n \equiv z_2$.



Obr. 3: Pomaly sa meniaci potenciál rozdelený na n obdĺžnikových bariér so šírkou Δz .

2.2.1 Lichobežníková bariéra

Dostatočne jednoduchým modelom, ktorým možno popísať rozhrania by mohla byť lichobežníková bariéra, ktorej výška sa nemení skokom, ako je tomu v prípade obdĺžnikovej bariéry, a teda by mohla lepšie vystihovať tvar efektívneho potenciálu.



Obr. 4: Lichobežníkový model tunelovacej bariéry so šírkou dielektrickej vrstvy d_1 , kde sklon nábehovej hrany, a teda aj d_2 , závisí od typu rozhrania.

Výpočet vodivosti na plochu rozhrania je rovnaký ako pre obdĺžnikový model daný rovnicou (18), až na transmisný koeficient pre ktorý platí, že

$$\mathcal{T}(E_z) = \exp\left(-2 \int_{z_1}^{z_2} \sqrt{2m^*[U(z) - E_z]} dz\right), \quad (23)$$

pričom rozdiel $z_2 - z_1$ udáva šírku bariéry na danej energii (viď. obr. 4).

Tvar potenciálu takejto bariéry možno zapísať

$$U(z) = \begin{cases} 0 & \text{ak } z \leq 0 \\ \frac{U}{s_1} z & \text{ak } 0 < z \leq s_1 \\ U & \text{ak } s_1 < z \leq s_2 \\ \frac{U}{s_1} (d_1 - z) & \text{ak } s_2 < z. \end{cases} \quad (24)$$

2.3 Simmonsov model

Simmonsov model predstavuje štandardný model používaný na vyhodnocovanie experimentálnych dát vodivosti v prípade systémov hrubá vrstva kovu - tenká vrstva dielektrika - hrubá vrstva kovu (tzv. MIM) na získanie efektívnych parametrov bariéry ako jej výška a šírka [13][14], ktorý zaviedol John G. Simmons v roku 1963 [7]. Nutnou podmienkou jeho použiteľnosti je, aby meraná vodivosť bola dominatne spôsobená tunelovaním elektrónov cez rozhranie.

2.3.1 Efekty korelácie

V tejto metóde sú odhadnuté niektoré efekty korelácie, kde na elektrón v bariére (tá je dielektrická) pôsobí príťažlivá sila, ktorá je spôsobená prítomnosťou kovového povrchu, kde sa indukuje zrkadlový náboj. Táto sila sa prejaví ako dodatočný potenciál V_i superponovaný na efektívny potenciál bariéry. To spôsobí zaoblenie bariéry a zníženie jej priemernej výšky.

Tento potenciál sa dá exaktne určiť pomocou metódy zrkadlenia, ale dobrým priblížením, ktoré zaviedol Simmons je, že

$$V_i = -1.15\lambda \frac{s^2}{z(s-z)}, \quad (25)$$

kde z je vzdialenosť náboja od kovového povrchu, $s = s_2 - s_1$ je šírka bariéry a parameter λ je

$$\lambda = \frac{\ln 2}{2\epsilon s}, \quad (26)$$

pričom ϵ je relatívna dielektrická konštanta izolačnej vrstvy.

Ak berieme do úvahy tento potenciál, potom celkový potenciál má tvar

$$\phi_z = \phi_0 - Vz/s - 1.15\lambda \frac{s^2}{z(s-z)}. \quad (27)$$

Problémom je, že diverguje v miestach $z = 0$ a $z = s$, čím pri určení transmisného koeficient pomocou WKB aproximácie nie je splnená podmienka pomaly meniaceho sa potenciálu (20).

2.4 Teplotná závislosť vodivosti

Vodivosť štruktúry sa mení v závislosti od teploty. Pri vyšších teplotách hrajú rolu do značnej miery kmity mriežky a pre komplexný obraz vodivosti je nutné taktiež určiť selfkonzistentnú zmenu elektrónovej hustoty v dôsledku zvyšovania teploty. Nás však bude zaujímať len to, ako sa mení vodivosť od teploty v závislosti od elektrónovej teploty. Ak sa transmisia štruktúry prudko mení v závislosti od energie v blízkosti Fermiho energie, tak aj malé zvýšenie teploty môže byť významné z hľadiska vodivosti.

Pre tunelovací prúd platí Landauer-Büttikerov vzťah [15][16]

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{T}(E)(f_R - f_L)dE, \quad (28)$$

f_R a f_L predstavujú Fermi-Diracovu rozdeľovaciu funkciu v pravej a ľavej elektróde. Tvar Fermi-Diracovej funkcie závisí od teploty prostredníctvom koeficientu $\beta = \frac{1}{k_B T}$, kde k_B predstavuje Boltzmannovu konštantu, teda

$$f_R = \frac{1}{e^{\beta(E-\mu_R)} + 1}; \quad f_L = \frac{1}{e^{\beta(E-\mu_L)} + 1}, \quad (29)$$

kde μ_R a μ_L je chemický potenciál pravej a ľavej elektródy, ktorý je pri nulovej absolútnej teplote rovný Fermiho energii tej ktorej elektródy. Ak je k elektródam priložené napätie V , dochádza k posunutiu Fermiho energie tak, že platí $\mu_R = E_F^R + \delta\mu$, resp. $\mu_L = E_F^L - \delta\mu$, pričom $V = 2\delta\mu$. Potom je prúd cez rozhranie

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{T}(E) \left[\frac{1}{e^{\beta[E-(E_F^R+\delta\mu)]} + 1} - \frac{1}{e^{\beta[E-(E_F^L-\delta\mu)]} + 1} \right] dE. \quad (30)$$

Dá sa predpokladať, že pri nízkych napätiach je závislosť prúdu od napätia lineárna, v takom prípade stačí uvažovať prvé dva členy Taylorovho rozvoju podintegrálnej funkcie pre $V = 0$, resp. $\delta\mu = 0$, kedy $E_F^R = E_F^L$, teda

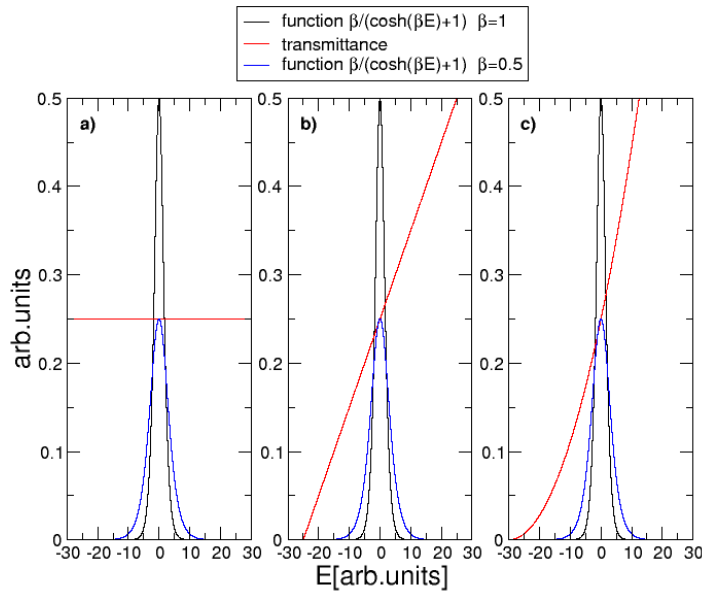
$$\frac{1}{e^{[E-(E_F\pm\delta\mu)]} + 1} \doteq \frac{1}{e^{(E-E_F)} + 1} \pm \frac{\delta\mu\beta e^{(E-E_F)}}{[e^{(E-E_F)} + 1]^2}. \quad (31)$$

Uvážením tohto priblíženia dostávame vzťah pre tunelovací prúd

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{T}(E) \frac{2\delta\mu\beta}{e^{\beta E} + 2 + e^{-\beta E}} dE = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{T}(E) \frac{V\beta}{2} \frac{1}{\cosh(\beta E) + 1} dE. \quad (32)$$

Zo vzťahu (32) priamo získame teplotnú závislosť vodivosti $G = I/V$ ako

$$G = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{T}(E) \frac{\beta dE}{2[\cosh(\beta E) + 1]}. \quad (33)$$



Obr. 5: Zobrazenie podintegrálnych funkcií integálu (33). Znázornený je prípad konštantnej, lineárnej a kvadratickej transmisie, ktorá jediná dáva spolu s párnou podintegrálnou funkciou $\beta/\{\cosh(\beta E) + 1\}$ pri integrovaní výsledok iný ako je konštantata. Ako vidieť z grafu jedine konštantnej a lineárnej závislosti odpovedá pre dve rôzne teploty ($\beta = 0.5$ a $\beta = 1.0$) rovnaká plocha pod krivkou.

Je zrejmé, že teplotná závislosť vodivosti bude daná tvarom transmisie. Analyticky sme určili teplotné závislosti vodivosti najjednoduchších možných priebehov transmisie, teda konštantnej, lineárnej a kvadratickej trans-

misie. Ako vidieť aj z obrázku (obr. 5), tak v prípade konštantnej a lineárnej transmisie bude integrál (33) rovný konštante, keďže podintegrálna funkcia $1/[\cosh(\beta E) + 1]$ je párna funkcia. Ak vykonáme integráciu pre jednotlivé transmisie dostávame jednoduché vzťahy pre vodivosť

$$\begin{aligned} \mathcal{T}(E) &= a & G(T) &= a; \\ \mathcal{T}(E) &= a + bE & G(T) &= a; \\ \mathcal{T}(E) &= a + bE + cE^2 & G(T) &= a + \frac{c(\pi k_B T)^2}{3}, \end{aligned} \quad (34)$$

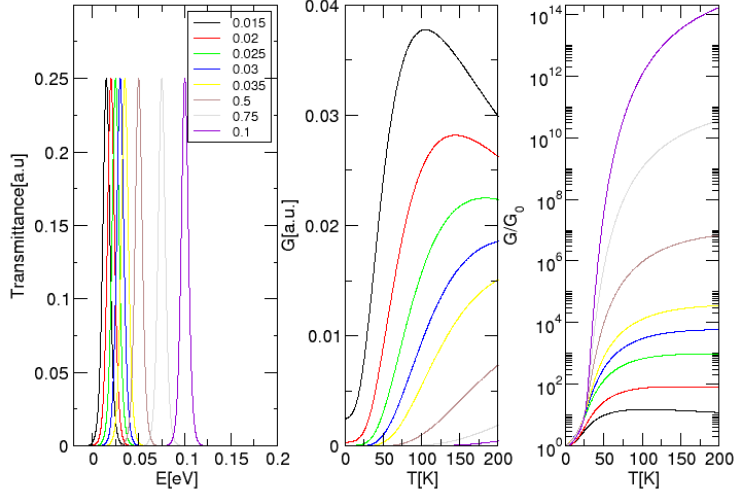
kde koeficienty a , b a c udávajú tvar transmisie.

V prípade komplikovanejších priebehov transmisie je možné vyčíslit integrál (33) numericky.

2.4.1 Vplyv energetickej štruktúry transmisie na teplotnú závislosť vodivosti

Nás bude najmä zaujímať, ako súvisí energetický interval, na ktorom sa významne mení transmisia a odpovedajúci interval teplôt, kde môžeme zaznamenať relevantnú zmenu vodivosti.

Uvažujme teoretický priebeh, kedy sa transmisia prudko mení, nelineárne (obr. 6) a postupne nadobúda maximum v rôznych polohách od Fermiho energie (na obr.6 $E_F = 0\text{eV}$). V závislosti od tejto polohy sa mení aj tvar priebehu vodivosti. Čím ďalej sa nachádza maximum od E_F , je transmisia v okolí tejto energie konštantná, a tým viac sa blíži priebeh vodivosti ku konštantnej v rozmedzí od 0K po 200K, teda po teplotu blízku izbovej teplote. Pri posune maxima od 0.015eV po 0.1eV sa posúva maximum vodivosti od 100K po 800K, pričom hodnota tohto maxima klesá a absolútna zmena vodivosti pre jednotlivé transmisie na intervale teplôt $\langle 0; 200 \rangle\text{K}$ klesá od približne $\Delta G = 0.04\text{a.u.}$ na hodnotu $\Delta G = 0.0005\text{a.u.}$. Môžeme povedať, že pri de-



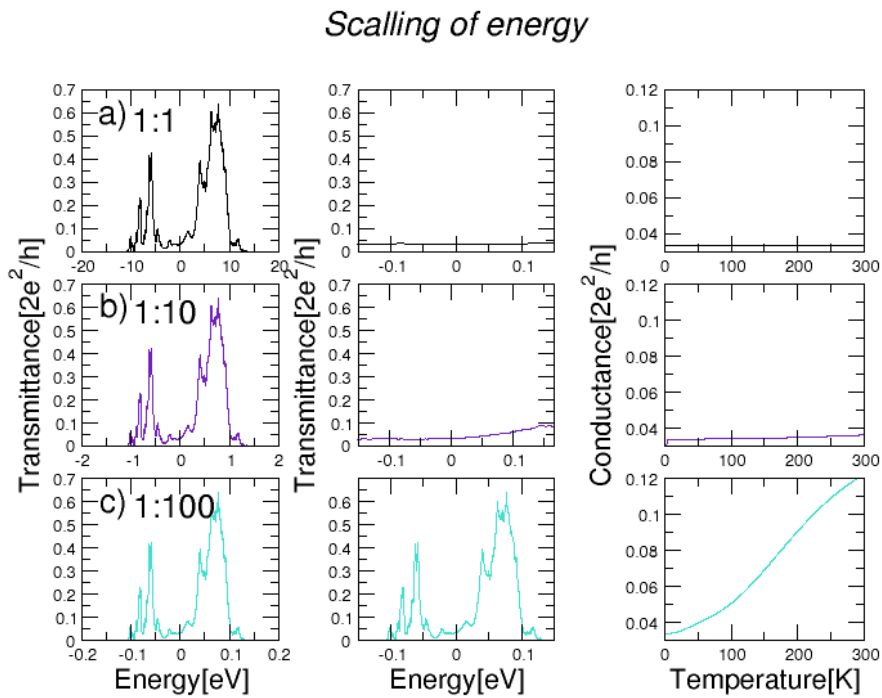
Obr. 6: Na prvom grafe je znázornených osem transmisíí daných vzťahom $T(E) = 1/\{2[\cosh(400(E-x)+1)]\}$, pričom x predstavuje posunutie maxima vzhľadom na $E_F = 0\text{eV}$. Druhý graf predstavuje vodivosti, odpovedajúce posunutiam maxima transmisie. Posledný graf odpovedá zmene jednotlivých vodivostí vzhľadom ku vodivostiam pri nulovej teplote.

saťnásobnom zväčšení dĺžky energetického inetrvalu, na ktorom je transmisia konštantná, sa vodivosť zmenší stonásobne na intervale teplôt $\langle 0; 200 \rangle \text{K}$.

Pri polohe maxima 0.1eV od Fermiho energie, kde je transmisia rovná konštante po energii $E = 0.075\text{eV}$, sa odpovedajúca vodivosť mení od 0a.u. po 0.0005a.u. , teda vodivosť vpodstate odpovedá hodnote transmisie v blízkosti Fermiho energie. Z tohto nám vyplýva, že ak chceme sledovať významné zmeny vodivosti pri teplotách nižších ako je 200K , tak sa musí transmisia prudko meniť pri energiách menších ako je 0.1eV v absolútnej hodnote.

K problému určenia intrvalu energie transmisného spektra, ktorý vplýva významne na vodivosť v oblasti teplôt $\langle 0; 200 \rangle \text{K}$ môžeme pristupovať aj nasle-

dovne. Sledujme ako sa mení priebeh vodivosti v závislosti od tvaru transmisie (viď. obr. 7), ak škálujeme energetickú os transmisie, ktorá bola získaná z istého *ab initio* transportného výpočtu. Takýmto spôsobom získame na intervale energií $\langle -0.1; 0.1 \rangle$ eV kvalitatívne rôzne priebehy transmisie.



Obr. 7: Znáznorené je reálne transmisné spektrum (prvý stĺpec grafov), ktorého energetická os je škálovaná: a) 1 : 1, t.j. je nezmenená; b) 1 : 10; c) 1 : 100. V druhom slípci grafov môžeme vidieť taktiež transmisiu, ale v blízkosti Fermiho energie na rovnom energetickom intervale. V poslednom stĺpci sú znázornené vodivosti odpovedajúce danému transmisnému spektru.

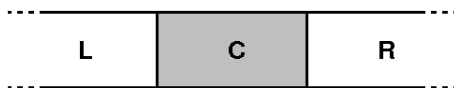
V prvom prípade je energetická os nezmenená, čomu odpovedá škálovanie 1 : 1. Priebeh transmisie je konštantný na danom intervale, teda aj v okolí Fermiho energie (obr. 7a)). Preto môžeme predpokladať zanedbatelnú zmenu

vodivosti v závislosti od teploty, čo vidíme aj na grafe (obr. 7a)). V druhom prípade, sme os perškálovali v pomere 1 : 10, transmisia sa mení veľmi málo (obr. 7b)), a teda aj tomu prislúchajúca vodivosť. Pri stonásobnom zmenšení energetickej škály, t.j. 1 : 100, sa transmisia dramaticky mení v okolí E_F a taktiež vodivosť, ktorá sa na intervale $\langle 0; 200 \rangle$ K zvýši asi desaťnásobne (obr. 7c)).

Na základe týchto zistení, môžeme v prípade reálnych transmisných spektrier predpokladať, že ak sa v blízkosti Fermiho energie, t.j. 0.1eV, prudko nemení priebeh transmisie, tak sa ani vodivosť nebude dramaticky meniť pri teplotách menších ako je 200K.

Zaujímavá je tiež zmena vodivosti G/G_0 (viď obr. (6) tretí graf), pričom G_0 je vodivosť pri nulovej teplote. Hovorí o tom, ako sa mení vodivosť vzhľadom na vodivosť pri nulovej teplote. Ako vidieť z grafu, síce absolútna hodnota vodivosti môže byť veľmi malá, ale jej zmena vzhľadom na vodivosť pri veľmi nízkych teplotách je obrovská. To značí, že pri meraniach malých hodnôt vodivosti môžeme predpokladať veľký vplyv teploty na získané hodnoty, alebo inými slovami, čím menšie vodivosi meriame, tým významnejší vplyv má na toto meranie teplota.

3 *Ab initio* výpočet transportných vlastností



Obr. 8: Centrálna oblasť C je popísaná Hamiltoniánom H_C ,

Ab initio metódy predstavujú veľmi významný nástroj pri skúmaní materiálov. Sú to metódy na riešenie Schrödingerovej rovnice daného mnohočasticového problému, pričom neuvažujú žiadne empirické alebo semiempirické parametre v tejto rovnici. Tieto metódy sú odvodené priamo z teoretických (prvých) princípov. Neznamená to však, že predstavujú spôsob ako prakticky riešiť problém. Sú to všetko teoreticky exaktné metódy pre kvantovomechanické výpočty.

Elektrónový transport predstavuje nerovnovážny proces, pri ktorom nemôžeme uvažovať len základný stav (Ground State - GS) elektrónov. Za ostatné obdobie bolo publikovaných mnoho prác z oblasti DFT výpočtov elektrónového transportu. Významnou v tejto oblasti je metóda, kombinujúca Landauerov formalizmus s GS DFT, pričom transmisia vystupujúca v Landauerovej formule sa získa buď pomocou formalizmu Greenových funkcií [24] alebo metódou propagácie Blochových stavov cez rozptylovú oblasť [25][26].

Uvažujme systém zobrazený na obr. (8). Dve polonekonečné elektródy, ľavá (L - left) a pravá (R - right), sú spojené centrálnou oblasťou (C - conductor). K väzbe medzi ľavou a pravou elektródou dochádza len cez centrálnu oblasť. Atómy v polonekonečných elektródach L (R) interagujú s atómami v C. Ide teda o systém, ktorý je nekonečný a neperiodický (vďaka centrálnej oblasti). Polonekonečné objemové elektródy si môžeme predstaviť ako za sebou periodicky zoradené identické bloky, pozostávajúce z atómov. Jeden

blok nazývame principiálnou vrstvou. Interakciu medzi susednými blokmi nazývame interakciou najbližších susedov[28][29].

Landauerova formula predstavuje fundamentálny výsledok v teórii elektronického transportu, ktorá hovorí o tom, že pri nulovej teplote konduktancia \mathcal{C} v priblížení neinteragujúcich elektrónov (oblasť C na obr.(8)) závisí od rozptylových vlastností danej oblasti [18]. Inými slovami konduktancia \mathcal{C} je priamo úmerná kvantovomechanickej pravdepodobnosti tunelovania elektrónov s energiou E_F cez uvažovanú oblasť, ktorú nazývame taktiež transmisnou funkciou $\mathcal{T}(E_F)$:

$$\mathcal{C} = \frac{2e^2}{h} \mathcal{T}(E_F). \quad (35)$$

Energia E_F zodpovedá Fermiho energii, teda energii najvyššie obsadených stavov v oblasti.

Koherentná centrálna oblasť je charakterizovaná pomocou transmisnej matice, ktorá dáva do vzťahu vychádzajúce vlnové amplitúdy s prichádzajúcimi vlnovými amplitúdami pri danej energii. V princípe môžeme transmisnú funkciu pre koherentnú centrálnu oblasť vypočítať pomocou rozptylovej matice S . Je to matematický objekt, ktorý popisuje odozvu v jednej elektróde na excitáciu v druhej elektróde. Rozptylovú maticu môžeme jednoznačne spočítať z riešenia Schrödingerovej rovnice (napr. pomocou DFT) a bola by postačujúca pre popis transportných procesov, ktoré nás zaujímajú.

3.1 Modelovanie na základe hustotového funkcionálu

Jednými z najvýznamnejších a najčastejšie využívaných sú *ab initio* metódy založené na teórii hustotového funkcionálu (DFT), pomocou ktorej môžeme získať elektrónovú štruktúru systému v základnom stave (celkovú energiu, geometriu systému, nábojovú hustotu v základnom stave), nie však excitácie [19][20]. Pri DFT sa nahrádza zložitý mnohočasticový systém interagujúcich častíc iným pomocným problémom nezávislých častíc, ktorý sa dá riešiť jednoducho [21].

DFT vychádza z predpokladu, že všetky vlastnosti systému sú jednoznačne určené hustotou elektrónov v základnom stave $n_0(\mathbf{r})$, ktorá minimalizuje *funkcionál* energie $E[n]$. Ďalším krokom je Kohn-Shamova konštrukcia, ktorá hovorí, že môžeme nájsť takú elektrónovú hustotu základného stavu neinteragujúcich častíc, ktorá odpovedá elektrónovej hustote základného stavu nášho mnohočasticového interagujúceho systému [22], pričom všetky mnohočasticové efekty sú zahrnuté vo *výmennno-korelačnom funkcionály hustoty*. Potom základný stav a energia interagujúceho systému je určená s presnosťou na aproximáciu *výmennno-korelačného funkcionálu* $E_{XC}[n]$.

Pri modelovaní sa zostavia Kohn-Shamove rovnice (36)²[20], ktoré predstavujú súbor navzájom zviazaných nelineárnych rovníc.

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{KS}[n](\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}). \quad (36)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{OCC} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (37)$$

Potenciál $v_{KS}[n]$, tzv Kohn-Shamov potenciál je tvorený vonkajším potenciálom v_{ext} (napr. pôsobenie jadier), klasickým Hartreeho potenciálom $v_{Hartree}[n]$ a výmennno-korelačným potenciálom $v_{XC}[n]$, ktorý je definovaný ako funkci-

²V rovniciach sú uvážené atómové jednotky, tj $\hbar = m_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$

onálna derivácia výmenno-korelačnej energie E_{XC} (38) .

$$v_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (38)$$

Riešenie sa hľadá selfkonzistentne pomocou iterácií, pričom sa vyčísluje elektrónová hustota, ktorá je daná pomocou Kohn-Shamových vlnových funkcií (37). Po dosiahnutí podmienky konvergenencie (napr. v prípade energie, keď je rozdiel energií daného a predchádzajúceho kroku menší ako hodnota energie konvergenčného kritéria) sa selfkonzistentný cyklus zastaví a vyčíslí sa celková energia (39)

$$E_{tot} = \sum_i^{OCC} \epsilon_i - \int d^3r \left[\frac{1}{2} v_{Hartree}(\mathbf{r}) + v_{XC}(\mathbf{r}) \right] n(\mathbf{r}) + E_{XC}. \quad (39)$$

Ako bolo spomenuté, výmenno-korelačný funkcionál nie je známy, a preto sa využíva viacero rôznych aproximácií. [23][17]. Najjednoduchšou je aproximácia lokálnej hustoty (LDA - Local Density Approximation), kde výmenno-korelačný funkcionál je odvodený od modelu s konštantnou elektrónovou hustotou $n = n(\mathbf{r})$. Ďalšou veľmi rozšírenou je zovšeobecnená gradientná aproximácia (GGA - Generalized Gradient Approximation), ktorá ide ďalej a uvažuje závislosť výmenno-korelačného funkcionálu nielen od lokálnej hustoty, ale aj od gradientu ∇n .

Riešenie mnoholektrónovej Schrödingerovej rovnice sa dá značne uľahčiť, ak sú elektróny rozdelené do dvoch skupín, na valenčné elektróny a vnútorné elektróny. Najmä valenčné elektróny hrajú významnú rolu pri chemických väzbách. V mnohých prípadoch možno potenciál v blízkosti jadra nahradiť pseudopotenciálom. Hlavným dôvodom použitia pseudopotenciálov je však odstránenie silného potenciálu spôsobeného jadrami, ktoré silno na seba viažu vnútorné elektróny a jeho nahradenie efektívnym potenciálom, ktorý pôsobí na valenčné elektróny. Využitím pseudopotenciálov pri DFT výpočtoch sa

zmenšuje počet elektrónov a vlnová funkcia sa nahrádza pseudovlnovou funkciou, ktorá neobsahuje v okolí jadra prudké oscilácie, ktoré sú dôsledkom ortogonalnosti valenčných a vnútorných stavov elektrónov.

Majme vlnové funkcie, ktoré odpovedajú vlastným stavom valenčných elektrónov (v) a elektrónov v blízkosti jadra (c), môžeme teda písať Schrödingerovu rovnicu

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle, \quad (40)$$

kde $n=v, c$. Stavy valenčných elektrónov vyjadríme ako súčet prudko neoscilujúcej vlnovej funkcie (túto budeme nazývať pseudovlnová funkcia) a oscilujúcej funkcie, ktorú rozvineme v báze jadrových vlastných stavov, teda

$$|\psi_v\rangle = |\varphi_v\rangle + \sum_c \alpha_{cv}|\psi_c\rangle, \quad (41)$$

Keďže valenčné a jadrové orbitály sú navzájom ortogonálne, a zároveň jadrové orbitály sú ortonormálne

$$\langle\psi_c|\psi_v\rangle = 0; \quad \langle\psi_{c'}|\psi_c\rangle = \delta_{c'c}, \quad (42)$$

platí, že

$$\alpha_{cv} = -\langle\psi_c|\varphi_v\rangle. \quad (43)$$

Vlastné energie odpovedajúce valenčným orbitálom vo voľnom jadre musia byť rovnaké aj pre pseudovlnové funkcie, ktoré prudko neoscilujú. Potom Schrödingerova rovnica pre $|\varphi_v\rangle$ má nasledovný tvar

$$\hat{H}'|\varphi_v\rangle = E_v|\varphi_v\rangle, \quad (44)$$

kde

$$\hat{H}'(E) = \hat{H} + \sum_c (E - E_c)|\psi_c\rangle\langle\psi_c|\varphi_v\rangle \quad (45)$$

a predstavuje pseudohamiltonián, ktorý závisí od energie stavu, ktorý hľadáme. Z neho si môžeme následne odvodiť pseudopotenciál

$$\hat{V}_{PS}(E) = \hat{v} + \sum_c (E - E_c)|\psi_c\rangle\langle\psi_c|. \quad (46)$$

Rozdiel $(E - E_c)$ je vždy kladný, a teda druhý člen predstavuje repulzný potenciál. Potenciál \hat{V}_{PS} je oveľa slabší ako pôvodný potenciál \hat{v} a predstavuje oveľa komplikovanejší nelokálny operátor. Navyše pseudovlnové funkcie $|\varphi_v\rangle$ nie sú ortonormálne, keďže úplná vlnová funkcia pre valenčné elektróny ψ_v obsahuje aj sumu cez jadrové orbitály.

Na to aby, sa dal určiť pseudopotenciál je nutné najskôr urobiť výpočet, kde sa uvažujú všetky elektróny pre voľný atóm, z neho získať vlastné stavy a následne skonštruovať pseudopotenciál.

3.2 Výpočet transportných vlastností pomocou maximálne lokalizovaných Wannierových funkcií

3.2.1 Elektrónová transmisia a Greenove funkcie

Vo všeobecnosti je výhodné vyjadriť členy S -matice pomocou Greenových funkcií centrálnej oblasti [16], čo z praktického hľadiska môže byť výpočtovo jednoduchšie.

Uvažujme fyzikálny systém reprezentovaný Hamiltoniánom H . Greenove funkcie odpovedajúce tomuto systému môžeme definovať nasledovne

$$(\omega \pm i\eta - \hat{H})G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (47)$$

kde $i\eta > 0$ je infinitezimálne malé imaginárne číslo, pridaním ktorého sa do rovnice zahrnú aj počiatkové podmienky. Riešenie s kladným znamienkom predstavuje takzvané retardované Greenove funkcie G^r , zatiaľ čo riešenie so záporným znamienkom odpovedá tzv. advansovaným Greenovým funkciám G^a . Kvôli zjednodušeniu zápisu budú vynechané exponenty a , r .

V ďalšom budú všetky operátory reprezentované v báze maximálne lokalizovaných Wannierových funkcií základného stavu (WF). Greenova funkcia v tejto reprezentácii, definovaná v (47), je matica inverzná k $(\omega\mathbf{1} - \mathbf{H})$. Číslo $i\eta$ bude zahrnuté vo faktore ω . Pre otvorený systém, pozostávajúci z centrálnej oblasti a dvoch polonekonečných elektród (viď obr.8) Greenova funkcia môže byť rozdelená na podmatice, ktoré odpovedajú samostatným podsystémom, teda

$$\begin{pmatrix} \mathbf{g}_L & \mathbf{g}_{LC} & \mathbf{g}_{LCR} \\ \mathbf{g}_{CL} & \mathbf{G}_C & \mathbf{g}_{CR} \\ \mathbf{g}_{LCR} & \mathbf{g}_{RC} & \mathbf{g}_R \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \omega\mathbf{1} - \mathbf{h}_L & -\mathbf{h}_{LC} & \mathbf{0} \\ \mathbf{h}_{CL}^\dagger & \omega\mathbf{1} - \mathbf{H}_C & \mathbf{h}_{CR} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{h}_{CR}^\dagger & \omega\mathbf{1} - \mathbf{h}_R \end{pmatrix}^{-1}, \quad (48)$$

kde $(\omega\mathbf{1} - \mathbf{H}_C)$ predstavuje konečnú maticu s indexmi, ktoré odpovedajú WF lokalizovaným v centrálnej oblasti, $(\omega\mathbf{1} - \mathbf{h}_{\{\mathbf{R},\mathbf{L}\}})$ reprezentuje polonekonečné elektródy a $\mathbf{h}_{C\mathbf{R}}, \mathbf{h}_{\mathbf{L}C}$ sú matice interakcie medzi centrálnou oblasťou a elektródami (veľkým začiatočným písmenom sú označené konečné matice a malým začiatočným písmenom (polo)nekonečné matice). V rovnici (48) sa predpokladá, že neexistuje priama interakcia medzi ľavou a pravou elektródou, a preto v ľavom dolnom rohu a v pravom hornom inverznej matice sa nachádzajú nulové matice.

Z rovnice (48) môžeme získať explicitný výraz pre G_C [16]

$$\mathbf{G}_C(\omega) = [\omega\mathbf{1} - \mathbf{H}_C - \Sigma_{\mathbf{L}}(\omega) - \Sigma_{\mathbf{R}}(\omega)]^{-1}, \quad (49)$$

ktorý popisuje propagáciu elektrónov medzi dvoma lokalizovanými orbitálmi v centrálnej oblasti, pričom sa berie do úvahy efekt elektród pomocou matíc.

$$\Sigma_{\mathbf{L}}(\omega) = \mathbf{h}_{\mathbf{L}C}^\dagger(\omega\mathbf{1} - \mathbf{h}_{\mathbf{L}})^{-1}\mathbf{h}_{\mathbf{L}C}, \quad \Sigma_{\mathbf{R}}(\omega) = \mathbf{h}_{\mathbf{R}C}^\dagger(\omega\mathbf{1} - \mathbf{h}_{\mathbf{R}})^{-1}\mathbf{h}_{\mathbf{R}C}, \quad (50)$$

ktoré sa nazývajú self-energie a podobne ako matica \mathbf{H}_C , indexy odpovedajú WF v centrálnej oblasti. Výraz $\mathbf{H}_C - \Sigma_{\mathbf{L}}(\omega) - \Sigma_{\mathbf{R}}(\omega)$ môžeme vnímať ako efektívny Hamiltonián, ktorý je dôsledkom interakcie medzi centrálnou oblasťou a elektródami. Funkcie, ktoré popisujú väzbu medzi centrálnou oblasťou a elektródami môžeme vyjadriť ako [16]

$$\Gamma_{\{\mathbf{L},\mathbf{R}\}} = i \left[\Sigma_{\{\mathbf{L},\mathbf{R}\}}^r(\omega) - \Sigma_{\{\mathbf{L},\mathbf{R}\}}^a(\omega) \right], \quad (51)$$

kde advanced self-energia $\Sigma_{\{\mathbf{L},\mathbf{R}\}}^a$ je hermitovsky združená k retardovanej self-energii $\Sigma_{\{\mathbf{L},\mathbf{R}\}}^r$. Dôležitou úlohou je výpočet self-energii polonekonečných elektród.

Transmisnú funkciu môžeme vyjadriť pomocou Greenových funkcií centrálnej oblasti a pomocou väzieb medzi centrálnou oblasťou a elektródami,

čo vedie ku Fisherovej a Leeho formule [27], teda

$$\mathcal{T}(\omega) = Tr[\mathbf{\Gamma}_L \mathbf{G}_C^r \mathbf{\Gamma}_R \mathbf{G}_C^a]. \quad (52)$$

$\mathbf{G}_C^{\{r,a\}}$ sú retardované a advansované Greenove funkcie centrálnej oblasti.

3.2.2 Maximálne lokalizované Wannierove funkcie

Ako bolo spomenuté, kvantová konduktancia sa dá vypočítať ak poznáme Greenovu funkciu. Jej výpočet závisí od elektrónových stavov vyjadrených pomocou reprezentácie lokalizovaných orbitálov v priamom priestore. Blochove orbitály, ktoré sú delokalizované, sa musia pretransformovať na lokalizované funkcie tak, aby sa vytvorila riedka matica Hamiltoniánu. Jednou z možností, ktorá je zároveň veľmi prirodzená, je použiť bázu maximálne lokalizovaných Wannierových funkcií (WF), pretože táto báza pokrýva rovnaký Hilbertov priestor ako vlastné funkcie Hamiltoniánu, čo zároveň umožňuje premostiť elektrónovú štruktúru získanú pomocou rovinných vln a výpočet Greenovej funkcie pre prípad koherentného transportu.

Vo fyzike tuhých látok sa pri výpočte elektrónovej štruktúry veľmi často uvažujú periodické okrajové podmienky, ktoré predstavujú najpriamejší spôsob ako študovať perfektné kryštály, ale zároveň je to aj možnosť ako minimalizovať efekt konečnej veľkosti v niektorých neperiodických systémoch (povrchy, prímesy). V prípade periodických okrajových podmienok jednočasticový efektívny Hamiltonián H komutuje s operátorom translácie $T_{\mathbf{R}}$ (\mathbf{R} predstavuje vektor translácie), čo umožňuje zvoliť Blochove orbitály $|\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle = |\Psi_{n\mathbf{k}}(r + \mathbf{R})\rangle$ v tvare,

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\Phi_n(\mathbf{k})} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (53)$$

kde $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ má periodicitu Hamiltoniánu. $\Phi_n(\mathbf{k})$ je ľubovoľná fáza s periodicitou reciprokého priestoru. Použitím unitárnej transformácie, zachovávajúcej index energetického pásu n , v tvare $\langle n\mathbf{k}|\mathbf{R}n\rangle = e^{i[\varphi_n(\mathbf{k})-\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}]}$ dostaneme Wannierovu reprezentáciu

$$|\mathbf{R}n\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} |\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle e^{i[\varphi_n(\mathbf{k})-\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}]} d\mathbf{k}, \quad (54)$$

kde V predstavuje objem primitívnej cely. Pre ľubovoľnú transláciu \mathbf{G} v reciprokom priestore platí $\varphi_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \varphi_n(\mathbf{k})$. Dá sa ukázať, že $|\mathbf{R}n\rangle$ tvorí úplný ortonormálny súbor funkcií, pričom WF $|\mathbf{R}n\rangle$ a $|\mathbf{R}'n\rangle$ sa dajú medzi sebou transformovať pomocou translácie $\mathbf{R} - \mathbf{R}'$. Dôsledkom možnosti voľby $\varphi_n(\mathbf{k})$ je nejednoznačnosť WF.

Vo všeobecnosti môže unitárna transformácie miešať rôzne pásy. Najvšeobecnejšou operáciou, ktorá transformuje Blochove orbitály na WF je daná vzťahom

$$|\mathbf{R}n\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} \sum_{m=1}^N U_{mn}^{(\mathbf{k})} |\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} d\mathbf{k}, \quad (55)$$

kde $U_{mn}^{(\mathbf{k})}$ je unitárna transformácia s dimenziou N . Rovnicu 54 môžeme považovať za špeciálny prípad rovnice 55. Takúto transformáciu nazývame tiež kalibračnou transformáciou. Môžeme sa však na to pozeráť aj tak, že najskôr skonštruujeme orbitály blochovského typu

$$|\tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_{m=1}^N U_{mn}^{(\mathbf{k})} |\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle \quad (56)$$

a následne sa vytvoria WF w_n z rôznych stavov $|\tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}\rangle$. V prípade izolovaných pásov (medzi sebou oddelené zakázaným pásom) môže byť lineárna kombinácia blochových orbitálov ľubovoľná, avšak nie je tomu tak v prípade degenerovaných pásov a pásov, ktoré sa dotýkajú. V prípade, že unitárne matice sú hladkou funkciou \mathbf{k} sa dá ukázať, že $w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = |\mathbf{R}n\rangle$, teda pre vektor \mathbf{R}_i , ktorý je dostatočne ďaleko od \mathbf{R} sú WF $w_n(\mathbf{R}_i - \mathbf{R})$ kombináciou výrazov typu $\int_{BZ} u_{m\mathbf{k}}(0) e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_i - \mathbf{R})}$, ktoré sú malé v dôsledku rýchlo sa

meniaceho charakteru exponenciálneho faktoru, a teda lokalizácia je splnená [31].

V našom prípade nás zaujímajú transformácie blochových vlastných stavov na WF s čo najmenšou priestorovou distribúciou, t.j. treba vytvoriť maximálne lokalizované WF podľa algoritmu, ktorý navrhli Marzari a Vanderbilt [32]. Definuje sa operátor šírky Ω ako lokalizačné kritérium

$$\Omega = \sum_n [\langle \mathbf{0}n | r^2 | \mathbf{0}n \rangle - \langle \mathbf{0}n | \mathbf{r} | \mathbf{0}n \rangle^2] = \sum_n [\langle r^2 \rangle_n - \langle \mathbf{r} \rangle_n^2], \quad (57)$$

kde n je vybraná skupina pásov, cez ktorú sa sumuje. Šírka Ω závisí od voľby unitárnych matíc $U^{(\mathbf{k})}$, a teda optimálne $U^{(\mathbf{k})}$ spĺňa stacionárnu podmienku

$$\delta\Omega_{\mathbf{k}} = 0. \quad (58)$$

Výsledné matice $U^{(\mathbf{k}, ML)}$, ktoré transformujú $\Psi_{n\mathbf{k}}^{FP}(\mathbf{r})$, získané z prvých princípov (FP - First Principles), do maximálne lokalizovaných WF $w_n^{ML}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$:

$$\begin{aligned} \Psi_{n\mathbf{k}}^{ML}(\mathbf{r}) &= \sum_{m=1}^N U_{mn}^{(\mathbf{k})ML} \Psi_{n\mathbf{k}}^{FP}(\mathbf{r}), \\ w_n^{ML}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) &= \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} \Psi_{n\mathbf{k}}^{ML}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} d\mathbf{k}. \end{aligned} \quad (59)$$

Výhodou tejto metódy je, že na to, aby sme určili Ω a odvodili unitárne matice $U^{(\mathbf{k})}$ stačí poznať prekrivovú maticu medzi periodickou časťou blochových stavov v susedných \mathbf{k} bodoch

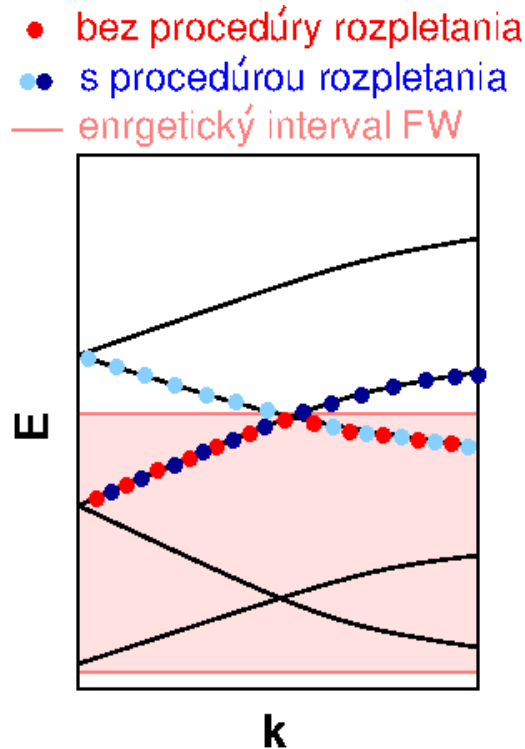
$$M_{mn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})} = \langle u_{m\mathbf{k}} | u_{m\mathbf{k}+\mathbf{b}} \rangle = \langle \Psi_{m\mathbf{k}} | e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{b}} | \Psi_{m\mathbf{k}+\mathbf{b}} \rangle, \quad (60)$$

kde \mathbf{b} je vektor, spájajúci susedné \mathbf{k} body v Brillouinova zóna (BZ), ktorá predpokladáme, že bola rovnomerne diskretizovaná.

Je potrebné poznamenať, že vždy keď sa zavádza Born-Karmanova diskretizácia BZ, vyššie spomenuté WF nebudú doslovne lokalizované, ale budú

periodické v priamom priestore so superperiodicitou, určenou na základe diskretizácie BZ. Skutočne lokalizované by boli v prípade spojitej integrácie BZ. To sa dá ľahko vidieť zo vzťahu $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, kde $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ má periodicitu priamej mriežky, takže potom fázový faktor $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ určuje superperiodicitu vlnovej funkcie ako takej. V prípade hustej diskretizácie reciprokeho priestoru budú susedné repliky cely dostatočne vzdialené a WF sa nebudú navzájom prekrývať.

Metóda popísaná vyššie správne funguje v prípade izolovaných, inými slovami nedegenerovaných pásov. Pri štúdiu kvantovej vodivosti v prípade väčších systémov potrebujeme spočítať WF pre podskupinu energetických pásov, ktoré sú navzájom zmiešané alebo prepletené. Takáto podskupina pásov, ktorá je však oddelená od ostatných pásov, vytvára tzv. kompozitnú skupinu pásov [32]. Najčastejšie sa zaujíname o stavy, ktoré ležia v blízkosti Fermiho energie centrálnej oblasti, ktorá leží v určitom energetickom intervale. Keďže unitárne transformácie $U^{(\mathbf{k})}$ miešajú energetické pásy v každom \mathbf{k} bode, akákoľvek voľba stavov v danom energetickom okne pôsobí na mieru lokalizácie WF, pokiaľ sú tieto pásy oddelené od vyšších a nižších pásov. Tento problém vyriešili Souza, Marzari a Vanderbilt tak, že zaviedli ďalšiu metódu, ktorá automaticky vyberá najlepšiu kombináciu pásov s danou dimenziou pre definované energetické okno [33], inými slovami rozpletá pásy (viď. obr. (9)). Metóda spočíva v minimalizácii veľkosti rozšírenia Ω cez BZ v danom podpriestore a účinne vyberá pásy z celkovej pásovej štruktúry, ktoré sa čo najhladšie spájajú, teda sa vyberajú pásy, ktorých charakter sa mení čo najmenej cez BZ. V praxi to znamená, že najskôr si vyberieme želaný počet stavov N_k z daného energetického intervalu, potom je určený podpriestor pomocou algoritmu Marzariho a Vanderbilta, ktorý sa vyberá na základe celkovej pásovej štruktúry. Nakoniec sa použije štandardná lokalizačná pro-



Obr. 9: Rozpletanie pásov v danom energetickom intervale. Bez tejto procedúry (červené body) by stavy z dvoch rôznych pásov v danom energetickom intervale priradené len jednému, fyzikálne neopodstatnenému pásu. Procedúra rozpletania identifikuje dva rôzne pásy (tmavo a svetlo modré body).

cedúra v danom podpriestore, kde sa použije rovnaký operátor šírky Ω a unitárne matice $U_{mn}^{(\mathbf{k})}$. Výsledné orbitály sú výborné lokalizované a umožňujú použiť túto metódu pre ľubovoľný systém nezávisle od toho, či má izolačný alebo kovový charakter z pohľadu pásovej štruktúry. Treba poznamenať, že získané WF nepredstavujú WF len z podpriestoru obsadených stavov, ale vo všeobecnosti vznikli kombináciou aj obsadených aj neobsadených blochových funkcií a nemusia odpovedať pôvodným energetickým pásom. Ak však chceme zachovať vlastnosti systému v danom energetickom intervale, je potrebné zaviesť ďalšie vnútorné energetické okno (Frozen Window - FW), v

ktorom sa vždy zachová pôvodná pásová štruktúra.

Aby sme dokázali spočítať vodivosť podľa predpisu, ktorý je uvedený v predchádzajúcej podkapitole, potrebujeme na začiatku určiť maticové elementy Hamiltoniánu spočítaného v lokalizovanej báze, ktorú v našom prípade predstavuje minimálna báza maximálne lokalizovaných WF. Pre dostatočne dobre navzorkovanú BZ, neobsahujúca interakciu periodických obrazov WF, môžeme spočítať matice Hamiltoniánu

$$H_{ij}(\mathbf{R}) = \langle w_{i\mathbf{0}} | H | w_{j\mathbf{R}} \rangle \quad (61)$$

pomocou unitárnych rotácií $U^{(\mathbf{k})}$, získaných z lokalizačnej procedúry.

V prípade blochovej reprezentácie je matica $\tilde{H}_{mn}(\mathbf{k}) = \tilde{\epsilon}_{m\mathbf{k}}\delta_{m,n}$ diagonálna. V prvom kroku sa spočítajú matice transformovaného Hamiltoniánu ako

$$H'(\mathbf{k}) = (U^{(\mathbf{k})})^\dagger \tilde{H}(\mathbf{k}) U^{(\mathbf{k})}. \quad (62)$$

Následne urobíme fourierovu transformáciu $H'(\mathbf{k})$ do odpovedajúceho priestoru pozostávajúceho zo súboru bravaisoveho mriežkových vektorov $\{\mathbf{R}\}$

$$H_{ij}(\mathbf{R}) = \frac{1}{N_{kp}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} H'_{ij}(\mathbf{k}), \quad (63)$$

kde N_{kp} predstavuje počet bravaisoveho mriežkových vektorov. Ak $\mathbf{R} = 0$, tento výraz predstavuje maticu, popisujúcu interakciu na danom mieste $H_{00} = \langle w_{i\mathbf{0}} | H | w_{j\mathbf{0}} \rangle$ a v prípade, že $\mathbf{R} = 1$, potom predstavuje maticu väzby $H_{01} = \langle w_{i\mathbf{0}} | H | w_{j\mathbf{1}} \rangle$.

3.2.3 Metóda výpočtu

Jednou z možností ako získať transportné vlastnosti je použiť výpočtový balík WanT[37][52], v ktorom sú implementované vyššie uvedené metódy transportného výpočtu, t.j. kombinácia *ab initio* metód a metód založených na

Landauerovej formulácii elektrónového transportu pomocou maximálne lokalizovaných Wannierových funkcií. Pomocou tohto balíka je možné spočítať transmisné spektrum systému s LCR geometriou. Navyše poznanie Wannierových funkcií nám poskytuje priame prepojenie medzi vlastnosťami elektrónového transportu a charakterom chemických väzieb. Tento náhľad nám umožňuje pochopiť mechanizmy popisujúce tok elektrónov pri nanoškálach.

Pri výpočtoch transportných vlastností postupujeme v nasledovných krokoch:

- rozdelenie systému na elektródy a centrálnu oblasť
- porovnanie lokálnej elektrónovej štruktúry
- hľadanie WF
- určenie matice Hamiltoniánu
- výpočet samotných transportných vlastností (transmisia, I-V charakteristika)

• **Rozdelenie systému na elektródy a centrálnu oblasť.** V prípade výpočtu elektrónového transportu sa rozdelí systém na tri časti, centrálnu oblasť (C), ktorá obsahuje N_C WF a je spojená s ľavou (L) a pravou (R) elektródou. Elektróda je vytvorená periodicky sa opakujúcimi principiálnymi vrstvami, ktoré obsahujú N_L , resp. N_R WF. Zvyčajne sa zaujímame o prípad, keď sú elektródy tvorené rovnakým materiálom. Okraje centrálnej oblasti musia obsahovať aj oblasti s identickou atomárnou štruktúrou, nachádzajúcou sa v principiálnych vrstvách, ktoré tvoria elektródy. Je potrebné, aby veľkosť principiálnej vrstvy v centrálnej oblasti bola skonvergovaná tak, že elektrónová štruktúra odpovedá lokálnej elektrónovej štruktúre objemovej

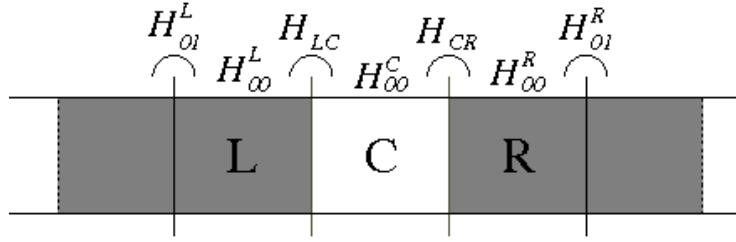
elektródy. Je to dôležité z toho hľadiska, aby sme našli WF čo najpodobnejšie k WF nachádzajúcim sa v elektróde. Konvergenciu počtu principiálnych vrstiev môžeme overiť napr. pomocou porovnania pásovej štruktúry, ak je a nie je uvažovaná interakcia najbližších susedov

- **Porovnanie lokálnej elektrónovej štruktúry.** Ďalším konvergenčným kritériom je overenie zhody v blízkosti Fermiho hladiny medzi elektrónovou štruktúrou, ktorú získame z výpočtu pomocou WanT a DFT výpočtom, aby sme získali fyzikálne relevantný výsledok pre transport. V prípade, že sa nezhodujú, potom je potrebné nastaviť energetický interval, v ktorom sa uvažujú WF popisujúce korektne pásovú štruktúru (Frozen Window - FW) a ktorý "mrazí" blochove stavy v danom energetickom intervale

- **Hľadanie WF.** Významný vplyv na časovú náročnosť výpočtu má prvý odhad WF, ktorý vyžaduje mať dobrú predstavu o chemických vlastnostiach skúmaného systému. Pri jednoduchých systémoch, ktoré obsahujú periodicky sa opakujúcu objemovú elektródu býva pomerne jednoduché urobiť dobrý odhad polôh WF. Situácia sa komplikuje, ak centrálna oblasť obsahuje väčší počet atómov, veľa povrchov, poprípade nejaký hrot, kde sa poloha WF mení od atómu k atómu a ťažko sa dopredu odhaduje. Pri zlej počiatkovej voľbe WF v kombinácii s veľkým počtom atómov, čas potrebný na lokalizačnú procedúru začne významne narastať.

- **Určenie matíc Hamiltoniánu.** Pri výpočte transportných vlastností je potrebné vyčíslieť matice Hamiltoniánu: matice interakcie vo vnútri danej vrstvy ($\mathbf{R} = \mathbf{0}$) ($H_{00}^C, H_{00}^L, H_{00}^R$), hopping matice ($\mathbf{R} = \mathbf{1}$) (H_{01}^L, H_{01}^R) a matice väzby medzi centrálnou oblasťou a elektródami ($\mathbf{R} = \mathbf{1}$) (H_{LC}, H_{CR}) (viď obr. (10)).

Člen H_{00}^C sa dá získať priamo z výpočtov centrálnej oblasti v supercele. V prípade väzby medzi centrálnou oblasťou a elektródami (napr. H_{CR}) riadky



Obr. 10: Schematické znázornenie blokov matíc Hamiltoniánu, používaných pri výpočte elektrónového transportu.

matice odpovedajú všetkým WF v cele centrálnej oblasti, ktorá je referenčná a stĺpce odpovedajú WF v najbližšej susednej cele pozdĺž smeru transportu. Potom H_{CR} Hamiltonián je podmatica dimenzie $N_C \times N_R$ odpovedajúca $\mathbf{R} = \mathbf{1}$ bloku. Aby sme mohli určiť túto podmaticu, je potrebné určiť WF v centrálnej oblasti, ktoré odpovedajú WF, určený z výpočtu v prípade elektród. Čím podobnejšia je elektrónová štruktúra na rozhraní medzi centrálnou oblasťou a elektródami, tým podobnejšie sú WF. Potom je možné určiť matice väzby priamo z výpočtu WF na supercele centrálnej oblasti.

Posledné z matíc (H_{00}^L , H_{00}^R a H_{01}^L , H_{01}^R) sa dajú získať priamo z výpočtu WF v elektródach a sú určené z blokov $\mathbf{R} = \mathbf{0}$ a $\mathbf{R} = \mathbf{1}$. Eventuálne sa dajú tieto matice získať aj z výpočtu WF na supercele centrálnej oblasti, teda je potrebné identifikovať WF, ktoré odpovedajú tým v principiálnej vrstve elektród a vybrať odpovedajúce riadky a stĺpce. V tomto prípade je však potrebné mať pomerne veľkú supercelu centrálnej oblasti, aby matica bola nezávislá od centrálnej oblasti.

•**Určenie samotných transportných vlastností.** Ak poznáme matice Hamiltoniánu je možné určiť self-energie Σ , matice väzby Γ a následne transmisiiu $\mathcal{T}(E_F)$. Týmto postupom môžeme získať výslednú *dvojterminálovú transmisiiu*.

3.3 Výpočet transportných vlastností pomocou metódy využívajúcej separovateľný pseudopotenciál

Ďalšou z možností je uvažovať priamo Blochove stavy, ktoré sú propagované cez rozptylovú oblasť, v našom prípade nazývanú ako centrálna oblasť a jej šírka je D . Metóda spočíva v balistickom transporte elektrónov v self-konzistentnom potenciáli s danou reflexnou amplitúdou a amplitúdou prechodu v centrálnej oblasti. Self-konzistentný potenciál je určený pomocou GS DFT výpočtu, pričom supercela obsahuje principiálnu vrstvu L a R elektródy a centrálnu oblasť. V rovine kolmej na smer transportu sa systém periodicky opakuje a v tejto rovine rozptylové stavy, ktoré sú propagované pri energii E majú blochovský tvar a označujeme ich ako \mathbf{k}_\perp . Pre každý stav \mathbf{k}_\perp možno problém riešiť samostatne.

Metóda spočíva v riešení Kohn-Shamových rovníc s využitím nelokálneho separovateľného pseudopotenciálu, ktorý zaviedli Kleinman a Bylander[53]. Pseudopotenciál má semi-lokálny tvar

$$V_{PS} = V_{loc} + \hat{V}_{NL}, \quad (64)$$

kde V_{loc} je efektívny lokálny potenciál a \hat{V}_{NL} je nelokálna časť pseudopotenciálu, pričom

$$\hat{V}_{NL} = \sum_{Imn} D_{mn}^I |\beta_m^I\rangle \langle \beta_n^I|, \quad (65)$$

je vytvorený súborom projekčných funkcií β_m^I , ktoré sú lokalizované v sfére s polomerom r_c a stredom na danom atóme I . Koefficienty D_{mn}^I charakterizujú pseudopotenciál. Kohn-Shamove rovnice majú potom tvar

$$E\Psi(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{loc} \right] \Psi(\mathbf{r}) + \sum_{Imn} D_{mn}^I \langle \beta_n^I | \Psi \rangle \beta_m^I(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I). \quad (66)$$

Ako bolo spomínané, rozptylové stavy majú vďaka translačnej symetrii

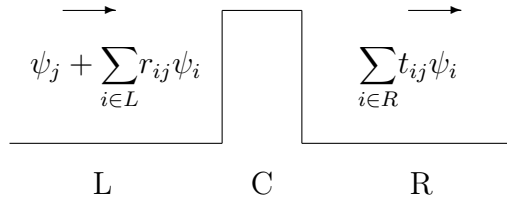
blochovský tvar v rovine xy kolmej na transportný smer z , čiže

$$\Psi(\mathbf{r}_\perp + \mathbf{R}_\perp, z) = e^{i\mathbf{k}_\perp \mathbf{R}_\perp} \Psi(\mathbf{r}_\perp, z), \quad (67)$$

kde \mathbf{R}_\perp sú laterálne mriežkové vektory supercely.

Nech pre elektródu L platí $z < 0$, elektródu R $z > D$. Vo vnútri elektród platí, že rozptylový stav Ψ pochádzajúci z doprava propagovaných blochových stavov ľavej elektródy ψ_j má asymptotický tvar

$$\Psi = \begin{cases} \psi_j + \sum_{i \in L} r_{ij} \psi_i & ak \ z < 0 \\ \sum_{i \in R} t_{ij} \psi_i & ak \ z > D. \end{cases} \quad (68)$$



Obr. 11: Asymptotický tvar vlnovej funkcie propagovanej doprava z ľavej elektródy.

ψ_i predstavujú vlnové funkcie, ktoré prešli s danou amplitúdou prechodu alebo sa odrazili s danou amplitúdou odrazu od centrálnej oblasti a spolu s vlnovými funkciami ψ_j vytvárajú komplexnú pásovú štruktúru. Taktiež v oblasti elektród sa periodicky opakujú

$$\psi_j(\mathbf{r}_\perp, z + d) = e^{ikd} \psi_j(\mathbf{r}_\perp, z), \quad (69)$$

kde k môže byť vo všeobecnosti komplexné číslo a d predstavuje šírku jednotkovej cely elektródy.

V jednotkovej cele elektródy $z_0 < z < z_0 + d$ riešením rovníc (66) dostávame ψ_j v tvare lineárnej kombinácie

$$\psi_j(\mathbf{r}) = \sum_n c_{nj} \phi_n(\mathbf{r}) + \sum_{Im} c_{Imj} \phi_{Im}(\mathbf{r}). \quad (70)$$

ϕ_n predstavujú lineárne nezávislé riešenia homogénnej rovnice

$$E\phi_n(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{loc} \right] \phi_n(\mathbf{r}) \quad (71)$$

a ϕ_{Im} partikulárne riešenia nehomogénnej rovnice

$$E\phi_{Im}(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{loc} \right] \phi_{Im}(\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{R}_\perp} e^{i\mathbf{k}_\perp \mathbf{R}_\perp} \beta_m^I(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}^I - \mathbf{R}_\perp), \quad (72)$$

kde $\boldsymbol{\tau}^I$ je polohový vektor I -teho atómu v jednotkovej cele. Pre koeficient c_{Imj} musí platiť

$$c_{Imj} = \sum_n D_{mn}^I \langle \beta_n^I | \psi_j \rangle. \quad (73)$$

Možné hodnoty k pre danú energiu E sa dajú určiť z podmienok, ktoré zaručujú spojitosť vlnovej funkcie v smere z na okrajoch jednotkovej cely elektródy

$$\psi_j(\mathbf{r}_\perp, z_0 + d) = e^{ikd} \psi_j(\mathbf{r}_\perp, z_0), \quad (74)$$

$$\partial_z \psi_j(\mathbf{r}_\perp, z_0 + d) = e^{ikd} \partial_z \psi_j(\mathbf{r}_\perp, z_0). \quad (75)$$

Dosadením rovnice (70) do rovníc (73)-(75) a riešením sa dá určiť k a zovšeobecnený Blochov stav ψ_j pre danú energiu E a \mathbf{k}_\perp .

Obdobne v centrálnej oblasti ($0 < z < D$) môžeme určiť rozptylový stav Ψ ako

$$\Psi(r) = \sum_n c_n \phi_n(r) + \sum_{Im} c_{Im} \phi_{Im}, \quad (76)$$

kde funkcie ϕ_n a ϕ_{Im} sú riešenia rovníc (71, 72) v oblasti $0 < z < D$. Rozptylový stav je úplne určený koeficientami $\{c_n, c_{Im}, r_{ij}, t_{ij}\}$. Koeficient c_{Im} je daný ako

$$c_{Im} = \sum_n D_{mn}^I \langle \beta_n^I | \Psi \rangle. \quad (77)$$

Zároveň však platí pre nelokálne sféry, ktoré sa pretínajú s hranicami centrálnej oblasti, a teda aj s hranicami elektród, že

$$c_{Imj} + \sum_i r_{ij} c_{Imi} = \sum_n D_{mn}^I \langle \beta_n^I | \Psi \rangle = c_{Im}, \quad (78)$$

pre sféry pretínajúcu sa s rovinou $z = 0$ a

$$\sum_i t_{ij} c_{Imi} = \sum_n D_{mn}^I \langle \beta_n^I | \Psi \rangle = c_{Im}, \quad (79)$$

pre sféry pretínajúcu sa s rovinou $z = D$. Posledné tri rovnice spolu s podmienkou spojitosti vlnovej funkcie na hraniciach $z = 0$ a $z = D$ dajú súbor lineárnych algebraických rovníc z ktorých je možné určiť koeficienty $\{c_c, c_{Im}, r_{ij}, t_{ij}\}$, a teda aj rozptylový stav Ψ .

Na to, aby bolo možné určiť balistickú vodivosť v lineárnom režime, potrebujeme poznať celkovú transmisiiu, pre ktorú platí

$$\mathcal{T} = \sum_{ij} |T_{ij}|^2 = \text{Tr}[\mathbf{T}^+ \mathbf{T}], \quad (80)$$

pričom \mathbf{T} je matica normalizovaných amplitúd prechodu $T_{ij} = \sqrt{I_i/I_j} t_{ij}$ a I_j je prúd blochových stavov ψ_j v smere z , pre ktorý platí

$$\begin{aligned} I_j &= \text{Im} \left[\int_S \psi_j^*(\mathbf{r}_\perp, z_0) \frac{\partial \psi_j(\mathbf{r}_\perp, z_0)}{\partial z} \Big|_{z=z_0} d^2 \mathbf{r}_\perp - \right. \\ &\quad \left. - \sum_{Imn} D_{mn}^I \langle \beta_n^I | \psi_j \rangle \int_{-\infty}^{z_0} dz \int_S \beta_m^I(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I) \psi_j^*(\mathbf{r} d^2 \mathbf{r})_\perp \right] \end{aligned} \quad (81)$$

V báze vlastných kanálov (eigenchannels) je matica $\mathbf{T}^+ \mathbf{T}$ diagonálna a aj T_i nazveme vlastnými hodnotami, tak pre konduktanciu platí, že je súčtom nezávislých príspevkov vodivosti každého kanálu, teda

$$G = G_0 \sum_i T_i, \quad (82)$$

pričom G_0 je jedno kvantum vodivosti.

4 Ultratenké rozhrania na báze Al/AlO_x/Al

Oxidy hliníka vďaka svojim vynikajúcim vlastnostiam predstavujú významný materiál pre výrobu ultratenkých vrstiev. Uplatnili sa vo veľkom množstve aplikácií. Príkladom sú ochranné oxidové vrstvy, ktoré zabraňujú korózii a poškodeniu povrchu kovov. V prípade miniaturizácie mikroelektronických prvkov sa AlO_x na základe svojich izolačných vlastností javí ako jedna z možných alternatív pri náhrade SiO₂ [39]. Oxidy hliníka taktiež zohrávajú významnú rolu pri výrobe ultratenkých AlO_x rozhraní, ktoré sa využívajú v mikroelektronike ako *M/I/M* (*kov/izolant/kov*) tunelové spoje napr. pre senzorové a kvantové výpočtové aplikácie (tzv. Josephsonove spoje a magnetické tunelové spoje).

V poslednom období došlo ku značnému pokroku v oblasti technológie a riadenia rastu tenkých a ultratenkých vrstiev s rovnomerným pokrytím substrátu [41][42][43]. Problémom však zostáva, že dostupnými experimentálnymi technikami nie je možné určiť isté vlastnosti tak ultratenkých oxidových vrstiev na substráte, ako aj ultratenkých rozhraní medzi kovmi. Preto sa nedá dostatočne dobre riadiť rast tak, aby sa zachovali vlastnosti vrstiev na väčšie vzdialenosti a ich reproducibilita. V prípade hrubších rozhraní, ktoré sú tvorené Al₂O₃ dochádza k neusporiadaniu na väčšie vzdialenosti [46]. Pri všetkých spomenutých aplikáciách ultratenkých oxidových vrstiev hliníka je veľmi potrebné zabezpečiť nízku hustotu defektov. Tie sú v prípade ochranných oxidových vrstiev miestami, kde môže na základe chemických procesov dochádzať k lokálnej degradácii oxidu. Pri tunelových spojoch je ich výkonnosť hranične závislá od kvality rozhrania *M/AlO_x/M*. To inými slovami znamená, že je potrebné vyrábať vysoko transparentné, t.j. ultratenké rozhrania (< 1nm), aby sa dosiahla vysoká kritická tunelovacia hustota prúdu ($J_c \geq 2 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$) [45] a vytvárať dobre definované rozhrania s ní-

kou hustotou defektov, čím sa redukuje šum, teda sa stabilizuje tunelovací prúd.

Na jednej strane teda stojí snaha pochopiť a charakterizovať oxidové vrstvy a rozhrania na základe experimentu. V prípade oxidových vrstiev Tan *a spol.* [44] vo svojej práci poukazujú na existenciu rôznych stechiometrií AlO_x . Nominálna stechiometria oxidu je $x \sim 1.0$ a vplyvom napr. rozdielnej výstupnej práce hornej elektródy, alebo v dôsledku bombardovania oxidu elektrónovým delom, dochádza ku zmene stechiometrie $x \sim 1.2$, čím aj narastá hrúbka oxidovej vrstvy o $\Delta \sim 0.2\text{nm}$. Čo sa rozhraní týka, v poslednom období sú pokusy určiť vlastnosti tunelovacích bariér. Gloos *a spol.* [8] sa zaoberali rastom ultratenkých rozhraní, ich minimálna hrúbka dosahovala $d \sim 0.54\text{nm}$, čo približne odpovedá dvom vrstvám kyslíku (jedna O vrstva $d \sim 0.38\text{nm}$). Zároveň našli silnú a systematickú závislosť výšky bariéry od jej hrúbky. Rippard *a spol.* [45] študovali vlastnosti transmisného spektra tunelovacích bariér v závislosti od oxidácie hliníka.

Na strane druhej stoja teoretické metódy počítačového simulovania oxidových vrstiev, ktoré sa samozrejme musia opierať o skutočné experimentálne výsledky. Na základe výpočtov môžeme určiť napríklad predpokladané usporiadanie atómov v oxide, čo sa doposiaľ nepodarilo exaktne určiť žiadnym experimentom, a zároveň aj predpovedať isté vlastnosti. Jednou z možností je použiť *ab initio* simulácie, tak ako v prípade Jennisona *a spol.* [46], ktorí sa zaoberali oxidáciou povrchu Al (111) z pohľadu navrhnutia štruktúry oxidovej vrstvy a jej modelovania. Hrúbka výsledného oxidu bola $d \sim 0.5\text{nm}$, čo je v súlade s experimentom, ktorý nám poskytol napr. Gloos *a spol.* [8]. Na základe spojenia *ab initio* modelovania a STM experimentov sa podarilo ako prvým Kressemu *a spol.* [47] stanoviť štruktúru oxidovej vrstvy hliníka na substráte NiAl (110). O dva roky neskôr určili analogickým spôsobom uspo-

riadenie oxidu na substráte Ni_3Al (111) [48]. Vychádzajúc taktiež z *ab initio* výpočtov na základe teórie hustotového funkcionálu sme v našej predchádzajúcej práci [49] identifikovali dve možné geometrie ultratenkých rozhraní $\text{Al}/\text{AlO}_x/\text{Al}$, jedno so antisymetrickým usporiadaním, obsahujúce vrstvu chemisorbovaného kyslíka a druhé so symetrickým usporiadaním. Tieto dve štruktúry sa principiálne odlišovali v stechiometrii ($x = 1.0$ a $x = 1.2$). *Antisymetrická* predstavuje z pohľadu energetickej a fragmentačnej stability výhodnejšie usporiadanie. Tieto fakty boli v súlade s doterajšími experimentami, tak ako aj možnosť prechodu z jednej štruktúry na druhú medzi dvomi rozdielnymi oxidovými filmami [44].

Pri takýchto výpočtoch je obmedzujúcim parametrom veľkosť jednotkových ciel, a teda aj počet atóm, ktoré sa uvažujú. Ak by sme boli schopní z *prvých princípov* spočítať štruktúry, s uvážením väčších jednotkových ciel, umožnilo by nám to vytvoriť reálnejší model takýchto ultratenkých rozhraní.

Ďalšou technologicky dôležitou úlohou je určenie transportných vlastností ultratenkých rozhraní na základe *ab initio* výpočtov. Napríklad v kombinácii s teóriou nerovnovážnych Greenových funkcií [50] boli určený kvantový transport magnetických tunelových spojov $\text{Fe}/\text{MgO}/\text{Fe}$ [51]. Inou možnosťou je kombinácia metódy Greenových funkcií založených na Landauerovom formalizme, ktorá využíva maximálne lokalizované Wannierové funkcie [52]. Táto bude použitá aj v nasledujúcich výpočtoch transportu.

Na určenie geometrického usporiadania a stavebných jednotiek rozhraní na báze $\text{Al}/\text{AlO}_x/\text{Al}$ bol použitý kvantovomechanický výpočtový balík ABINIT [34] [35] založený na princípe DFT, využívaajúci bázu rovinných vln, ako aj výpočtový balík ESPRESSO [36].

V prípade transportných vlastností sa kombinujú výpočty elektrónovej štruktúry základného stavu a samotného transportu. Na prvý typ výpočtov

bol použitý kód ESPRESSO. Na výpočet transportných vlastností bol použitý buď výpočtový balík WanT alebo ESPRESSO, v ktorom je implementovaná metóda využívajúca separovateľný pseudopotenciál, tzv. PWCOND [38].

Všetky spomenuté softvérové balíky sú voľne šíriteľné a distribuované v rámci licencie GNU General Public Licence.

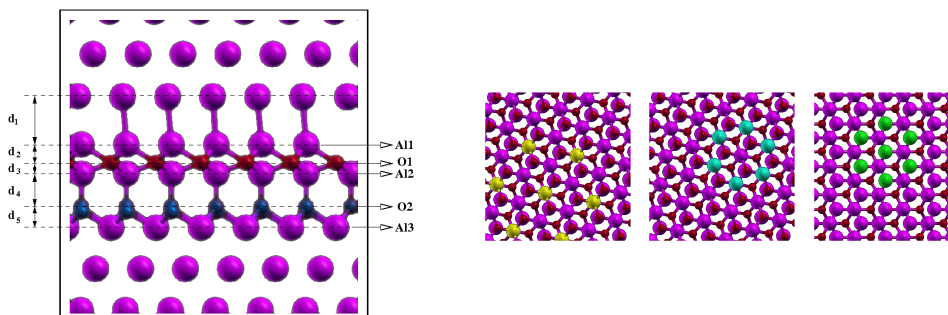
4.1 Základné vlastnosti hliníka a kyslíka

Spodnú a vrchnú elektródu tvorí kovový hliník ako objemový materiál, atómy hliníka tvoria plošne centrovanú kubickú mriežku (FCC) s hodnotou mriežkovej konštanty $a = 4.05\text{Å}$ (experimentálna hodnota, LDA 4.00Å , GGA 4.05Å [54]). Z hľadiska transportu elektrónov cez rozhranie je relevantným parametrom výstupná práca, ktorá je definovaná ako minimálna energia potrebná na odobratie elektrónu z tuhej látky. V prípade povrchu $Al(111)$ je rovná $E_{wf} = 4.26\text{eV}$. V prípade jednotlivých atómov výstupnej práci zodpovedá prvá *ionizačná energia*, ktorá nám hovorí o tom, koľko energie potrebujeme na odobratie jedného elektrónu z neutrálneho atómu. Ioniizačná energia hliníka je rovná $E_i = 5.99\text{eV}$, čo je pomerne nízka hodnota, a teda hliník ako aj iné kovy pomerne ľahko odovzdáva elektrón. Pre porovnanie kyslík má $E_i = 13.62\text{eV}$. Z tohto hľadiska teda hliník predstavuje reaktívny prvok. O reaktivite kyslíka vypovedá *elektrónová afinita*, ktorá nám hovorí o stabilite záporného iónu, ktorá má v tomto prípade hodnotu $E_{ea} = 1.4611096\text{eV}$, v porovnaní s hliníkom, ktorý má naopak nízku *elektrónovú afinitu* ($E_{ea} = 0.43285\text{eV}$) [55]. Tieto čísla naznačujú, že pri väzbe medzi Al a O dochádza k čiastočnému presunu náboja z Al na O.

O tom, že hliník je skutočne reaktívny kov hovorí aj ten fakt, že sa v prírode nenachádza v čistej forme, ako je to napr. v prípade zlata, ale vytvára najmä oxidy a silikáty. Tak isto sa pri kontakte hliníka so vzduchom dochádza k vzniku oxidovej vrstvy na jeho povrchu, ktorá spomaľuje proces korózie. Všetky tieto vlastnosti vyplývajú z elektrónovej štruktúry hliníka.

4.2 Geometrické usporiadanie

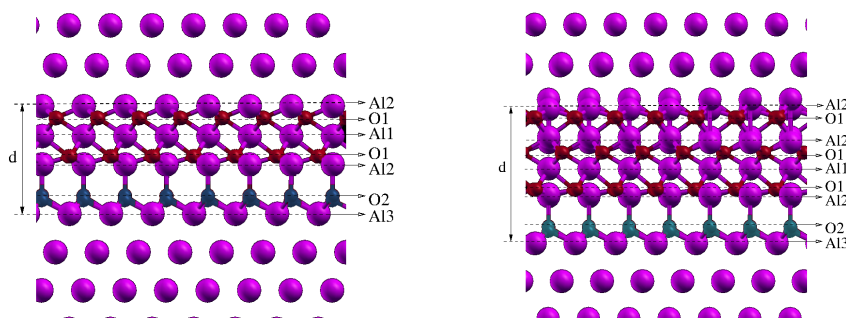
Pre štúdium transportu budeme uvažovať dva typy rozhrania - *antisymetrické* (A) a *symetrické* (S). Za *antisymetrické* budeme považovať rozhranie, ktoré obsahuje vrstvu chemisorbovaného kyslíka. Štruktúra tohto rozhrania bola motivovaná ultratenkým oxidovaným povrchom Al/ AlO_x , ktorý bol popísaný Jennisonom [56, 46]. Na tento povrch, ktorý obsahuje jednu oxidovú vrstvu, boli následne nanášané vrstvy hliníka a celý systém bol geometricky optimalizovaný. Povrchová supercela 1×1 obsahovala 3 hliníky a bola odvodená z povrchu s orientáciou (111) objemového hliníka[46]. Takto získané rozhranie (obr.(12)) obsahuje dve vrstvy kyslíka (A2) - vrstvu chemisorbovaného kyslíka (O2 obr.(12)), ktorý plne pokrýva povrch (111) objemového hliníka (Al3 obr.(12)).



Obr. 12: *Antisymetrická* štruktúra (bočný pohľad) a zobrazenie troch typov pokrytia Al povrchu (111). Prvý typ je Al1 s $1/3$ pokrytím; druhý Al2 s $2/3$ pokrytím, Al tvorí hexagonálnu štruktúru bez centrálného atómu; tretí Al3 s úplným pokrytím, inými slovami objemový hliník s povrchom (111). O2 predstavuje chemisorbovaný kyslík, ktorý úplne pokrýva povrch (111) objemového hliníka Al3, rovnako O1 pokrýva úplne tento povrch.

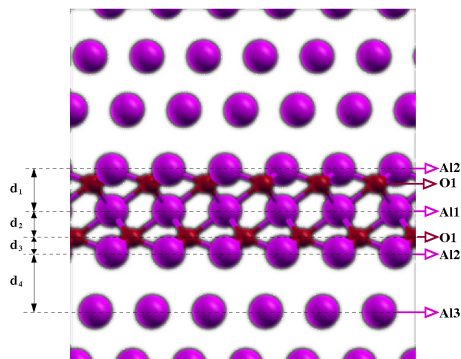
Nad chemisorbovaným kyslíkom sa nachádza vrstva hliníka (Al2 obr.(12)) s $2/3$ pokrytím, tie spolu s kyslíkovou vrstvou (O1 obr.(12)) a hliníkovou

vrstvou s $1/3$ pokrytím (Al1 obr.(12)) tvoria oxid AlO_x so stechiometriou $x = 1.0$ (O_{oxid}/Al_{oxid}). Hrúbka rozhrania je definovaná ako vzdialenosť me-



Obr. 13: Vľavo: *antisymetrická* štruktúra s tromi vrstvami kyslíka. Vpravo: *antisymetrická* štruktúra so štyrmi vrstvami kyslíka (bočný pohľad).

dzi poslednou vrstvou objemového hliníka (Al3) v substráte a prvou vrstvou hliníka v rozhraní, ktorá už nemá objemový charakter (Al1). Hrúbka rozhrania je uvedená v tabuľke (1) a ďalšie geometrické parametre v tabuľke (2). Od tohto rozhrania boli odvodené aj geometrie rozšírených antisymet-



Obr. 14: *Symetrická* štruktúra. Štruktúra je symetricky usporiadaná vzhľadom na rovinu atómov s $1/3$ pokrytím Al1.

rických rozhraní s tromi (A3) a štyrmi (A4) vrstvami kyslíka v oxide (obr. 13). V prípade A3 rozhrania sa nad vrstvou Al1 nachádza ďalšia kyslíková

vrstva O1 a vrstva hliníka Al2. Rozhranie A4 je rozšírené o ďalšiu vrstvu kyslíka O1 a oxid je uzavretý vrstvou Al2, pričom sa zachovali vzdialenosti medzi jednotlivými typmi vrstiev. Takto usporiadané rozhrania boli následne geometricky optimalizované.

Na druhej strane, v prípade *symetrickej* štruktúry vrstva chemisorbovaného kyslíka chýba. Rozhranie však obsahuje dva hliníky navyiac. AlO_x oxid pozostáva z Al2 vrstvy, O1 kyslíkovej vrstvy a Al1 hliníkovej vrstvy, ktorá taktiež predstavuje rovinu zrkadlenia oxidu (obr. 14), v dôsledku čoho stechiometria rozhrania je $x = 1.2$.

	A2	A3	A4	S2
d_{tot}	4.53	6.11	8.61	6.12

Tabuľka 1: Hrúbky jednotlivých rozhraní v Å.

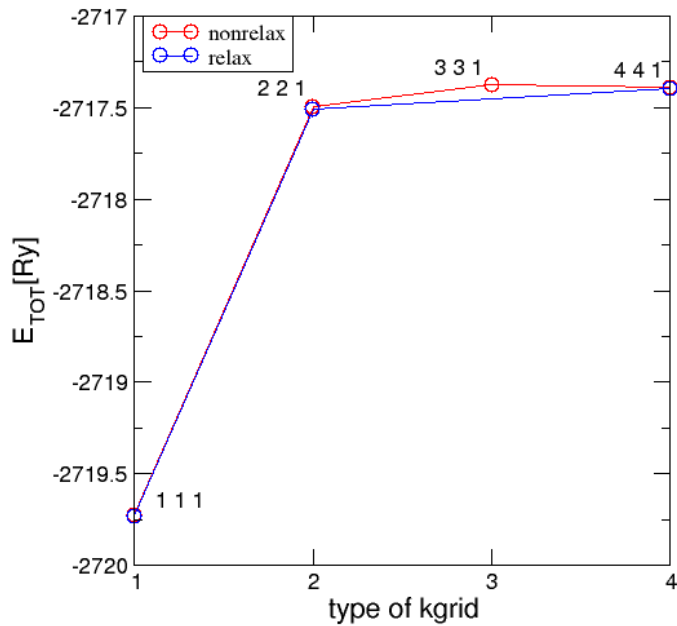
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	$d(\text{O2-Al3})$	$d(\text{O1-Al2})$	$d(\text{O1-Al1})$
A2	2.6	1.0	0.59	1.8	1.14	1.9	1.75	1.88
S2	1.75	1.16	0.59	2.58	-	-	1.77	1.95

Tabuľka 2: Geometrické parametre a dĺžky väzieb pre *antisymetrickú* (A2) a *symetrickú* (S2) štruktúru v Å.

4.2.1 Overenie geometrického usporiadania

V prípade *antisymetrickej* štruktúry sme zväčšili povrchovú celu na veľkosť 2×2 , ktorá obsahovala 12 hliníkov, teda celkový počet atómov supercely bol $4 * 45 = 180$. Overili sme konvergenciu celkovej energie tejto cely vzhľadom na rôzny počet k-bodov. V prvom prípade sme uvažovali len zväčšenú celu

bez relaxácie, v druhom prípade sme uvažovali aj *bfgs* relaxáciu cely v smere kolmom na povrchovú celu.



Obr. 15: Graf konvergenie celkovej energie E_{TOT} vzhľadom na rôzne typy mriežky k-bodov. Červené body znázorňujú nerelaxovanú celu 2×2 a modré relaxovanú.

Na základe prvého priebehu pre nerelaxovanú štruktúru môžeme predpokladať, že je dostatočné uvažovať druhý typ mriežky k-bodov $2 \times 2 \times 1$, kde môžeme celkovú energiu pokladať za skonvergovanú. Tak isto celková energia nerelaxovanej a relaxovanej štruktúry sa líši len málo v tomto bode (0.016Ry).

Ako vidieť z tabuľky 3, celková energia systému zväčšením povrchovej supercely, ba dokonca ani jej relaxáciou, sa dramaticky nezmenila v porov-

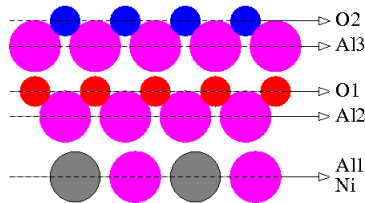
	2×2 nonrelax	2×2 relax	1×1
E_{TOT} per 45 atoms[Ry]	- 679.373	-679.379	-679.207

Tabuľka 3: Porovnanie celkových energií v prepočte na povrchovú celu 1×1 v prípade nezrelaxovanej zväčšenej cely, zrelaxovanej zväčšenej cely pre mriežku k-bodov $2 \times 2 \times 1$ a pôvodnej cely 1×1 pre mriežku k-bodov $3 \times 3 \times 1$.

naní s celkovou energiou pôvodnej supercely. Tým sme overili geometrické usporiadanie atómov v pôvodnej supercele.

4.2.2 Stavebné jednotky

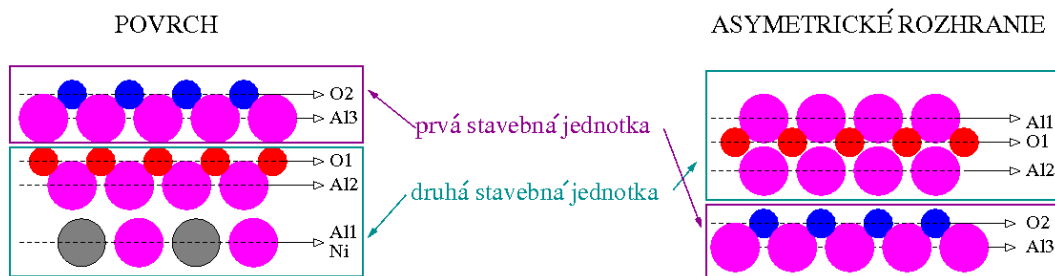
Štruktúra ultratenkého AlO_x filmu na $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ substráte [48] (obr. 16) vykazuje mnohé podobnosti s práve popísaným rozhraním, čo umožňuje identifikovať isté stavebné jednotky, ktoré vytvárajú oxidovú vrstvu. V oboch prípadoch je orientácia substrátu (111), odlišujú sa však tým, že pri ultratenkom filme sa v substráte nachádza nikel a Al má $1/3$ pokrytie. Oproti tomu substrát rozhraní tvorí objemový hliník, teda má plné pokrytie.



Obr. 16: Geometrické usporiadanie ultratenkého filmu na $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ substráte získane pomocou DFT optimalizácie [48].

Prvá stavebná jednotka je zložená z chemisorbovaného kyslíka, ktorý má tendenciu sa viazať na povrch hliníka s plným pokrytím, teda O_2 sa viaže na Al_3 ako vidieť na obr.(17). Druhá stavebná jednotka pozostáva z hliníka s $2/3$ pokrytím (Al_2), hliníka s $1/3$ pokrytím (Al_1) a kyslíka s plným pokrytím

(O1). Rozdiel je však v usporiadaní vrstiev. Kým u rozhrania sa kyslík O1 nachádza medzi vrstvami hliníka Al1 a Al2, v prípade povrchu je kyslík O₂ vytlačený nad vrstvu Al₂ s 2/3 pokrytím, čo je spôsobené prítomnosťou nikla v substráte, keďže pri rozhraní sa tu nachádza vákuum (viď. obr. (17))



Obr. 17: **Stavebné jednotky.** Prvá stavebná jednotka je tvorená chemisorbovaným kyslíkom (O2) a hliníkom s plným pokrytím (Al3). Druhá stavebná jednotka pozostáva z hliníka s 2/3 pokrytím (Al2), hliníka s 1/3 pokrytím (Al1) a kyslíka s plným pokrytím (O1).

Predstavu o istých stavebných jednotkách, ktoré vytvárajú oxid podčiarkuje aj fakt, že fragmentačné energie rozhrania dráh, ktoré prechádzajú cez tieto stavebné jednotky sú väčšie (2.85eV a viac [49]) oproti fragmentačným energiám dráh, ktoré rozdeľujú jednotlivé stavebné jednotky medzi sebou alebo od substrátu (2.24eV a respektívne 1.92eV). Podobne aj v prípade tretej stavebnej jednotky, ktorá bola identifikovaná pri symetrickej štruktúre ako roviny Al2-O1-Al1-O1-Al2 (obr.14), je fragmentačná energia oddeľujúca stavebnú jednotku značne menšia (1.27eV) ako ostatné fragmentačné energie (2.31eV a viac).

V prípade hrubých vrstiev sa vytvára oxid Al₂O₃, ktorý má iné usporiadanie ako je tomu v prípade ultratenkých vrstiev AlO_x. Oxid je možné vytvoriť z vrstiev hliníka Al2 a kyslíka O1, ktoré sa periodicky opakujú, čomu odpovedá stechiometria $x = 1.5$. Hliník má 3 valenčné elektróny, ktoré

môže poskytnúť. Kyslíku naopak 2 elektróny chýbajú k tomu, aby mal plne obsadenú valenčnú vrstvu. V prípade Al_2O_3 na 3 kyslíky pripadajú 2 hliníky, čomu odpovedá práve 6 dodaných elektrónov od Al a 6 prijatých od O. Takéto usporiadanie oxidu je samo osebe veľmi stabilné.

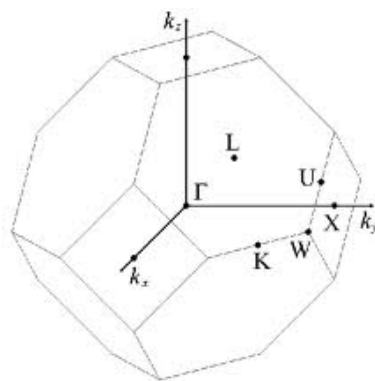
V prípade ultratenkých rozhraní je však usporiadanie také, že ak by sme chceli vytvoriť hrubšiu vrstvu oxidu, tak by sme periodicky opakovali usporiadanie vrstiev Al2, O1, Al1 a O1. V takomto prípade by na 6 kyslíkov pripadali len 3 hliníky, teda stechiometria $x = 2$. Takéto usporiadanie by ako objemový oxid bolo veľmi nestabilné, keďže na 9 dodaných elektrónov od hliníka pripadá až 12 chýbajúcich pre kyslík. Avšak ak sa takýto oxid nachádza medzi hliníkovými elektródami, tieto môžu slúžiť ako rezervoár elektrónov pre kyslík. Takéto usporiadanie v prípade ultratenkých rozhraní zdá sa byť energeticky výhodnejšie.

Čím je hrúbka oxidu medzi elektródami väčšia, tým menší vplyv má rezervoár na oxid, a preto hrubé vrstvy sú dominantne tvorené oxidom Al_2O_3 .

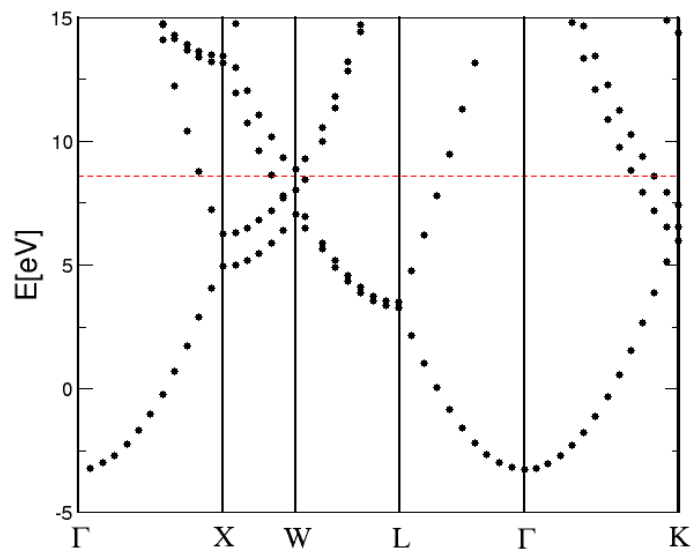
Pochopenie vystavania oxidov od ultratenkých oxidových vrstiev by nás postupne mohlo viesť k tomu, ako dochádza k zmene štruktúry a neusporiadaniu, ktorú pozorujeme práve u hrubších vrstiev.

4.3 Transportné vlastnosti

4.3.1 *Ab initio* výpočet



Obr. 18: Brillouinova zóna FCC mriežky a jej kritické body.



Obr. 19: Pásová štruktúra ideálneho hliníka v okolí Fermiho energie vo významných smeroch a kritických bodoch.

Pri výpočete transportných vlastností *antisymetrickej* aj *symetrickej* štruktúry je systém rozdelený na tri oblasti, ľavá polonekonečná elektróda, cen-

trálna oblasť a pravá polonekonečná elektróda, pričom centrálna oblasť obsahuje horný objemový hliník, rozhranie a dolný objemový hliník. V prípade transportných výpočtov využívajúcich WanT je nutné mať zhodné usporiadanie atómov objemového hliníka v centrálnej oblasti a v elektródach. Z toho dôvodu boli vrstvy horného a dolného objemového hliníka uložené rovnako ako v prípade elektródy.

• Objemový hliník a elektródy

Na výslednú vodivosť má vplyv elektrónová štruktúra elektród, teda objemového hliníka, ktorú sme určili pomocou GS DFT výpočtov.

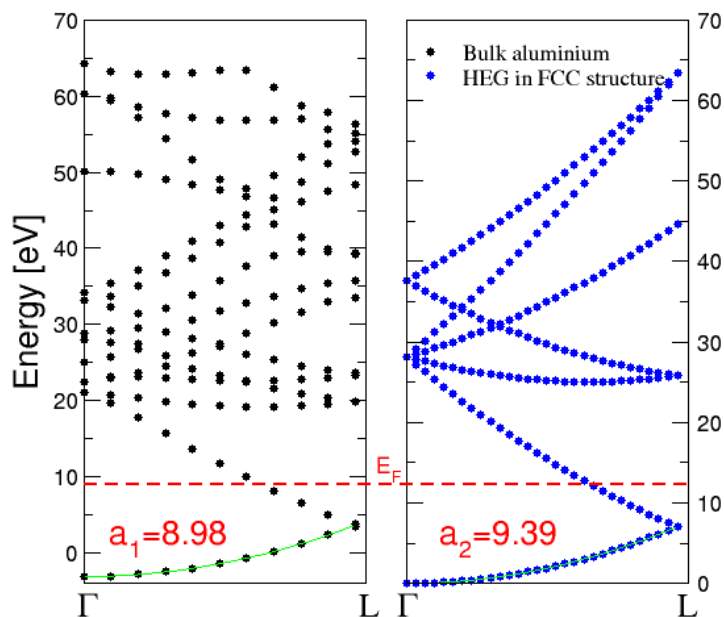
Spočítali sme pásovú štruktúru ideálneho objemového hliníka (viď. obr. 19) vo význačných smeroch Brillouinovej zóny (obr. 18), pričom jednotková cela obsahovala jeden hliník. Najnižší energetický pás má parabolický tvar podobne ako je tomu v prípade pásovej štruktúry homogénneho elektrónového plynu (HEG) v FCC mriežke (obr. 20). Použitím parabolického disperzného zákona, teda

$$E = \frac{k^2}{2m^*}, \quad (83)$$

možno určiť efektívnu hmotnosť elektrónov v ideálnom objemovom hliníku. Preložením paraboly najnižším pásom a porovnaním fitovacieho parametra vzhľadom ku HEG sme určili efektívnu hmotnosť $m^* = 1.045$, ktorá je veľmi blízka $m_{HEG}^* = 1$.

V prípade rozhraní sme uvažovali zrelaxované štruktúry, preto bolo potrebné overiť, či charakter elektródy a objemového hliníka v centrálnej oblasti odpovedá ideálnemu objemovému hliníku. Keďže jednotkové cely obsahovali viac atómov hliníka, tak sme porovnávali elektrónovú hustotu stavov (DOS) na jeden atóm, čo je počet elektrónových stavov pripadajúcich na danú energiu

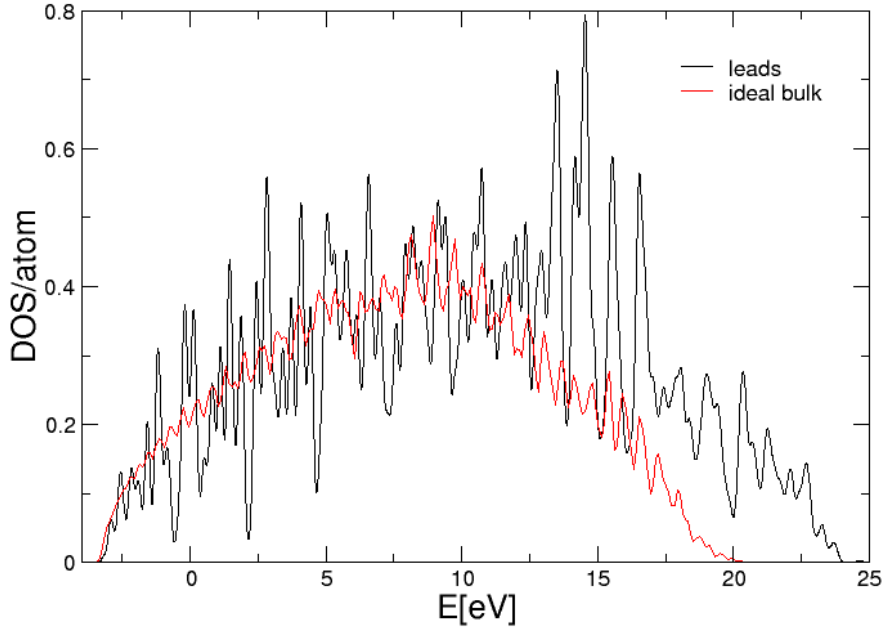
$$DOS(E) = \sum_i \delta(E - E_i). \quad (84)$$



Obr. 20: Pásová štruktúra ideálneho hliníka a v modeli HEG pre FCC mriežku. Najnižší pás v oboch prípadoch má parabolický charakter, vďaka čomu možno pomocou parabolického fitu $E = ak^2 + b$ (fitovací parameter $a = a_1$ pre objemový hliník a $a = a_2$ pre HEG) určiť efektívnu hmotnosť elektrónov v objemovom hliníku, ak uvažíme, že hmotnosť $m_{HEG}^* = 1$.

Ako vidieť na obr. 21 obe krivky majú rovnakú tendenciu. Rozdiely vo vyšších energiách sú dané tým, že výpočty boli robené pre rôzny počet stavov. Výraznejšie oscilácie v prípade hliníka v elektródach sú spôsobené uvažovaním menšieho počtu k-bodov.

Elektrónová štruktúra elektród, horného a dolného hliníka centrálnej oblasti musia byť v zhode, inými slovami, okraje centrálnej oblasti musia zodpovedať objemovému hliníku. Overili sme, či je počet vrstiev hliníka v centrálnej oblasti dostatočný a môžeme ho skutočne považovať za objemový. Porovnali sme lokálnu hustotu stavov PDOS (Projected Density of States - projekovaná hustota stavov) týchto troch vrstiev v centrálnej oblasti a v elektródach



Obr. 21: Porovnanie DOS pripadajúcej na jeden atóm hliníka v ideálnom objemovom hliníku (červená krivka) a v elektródach (čierna krivka).

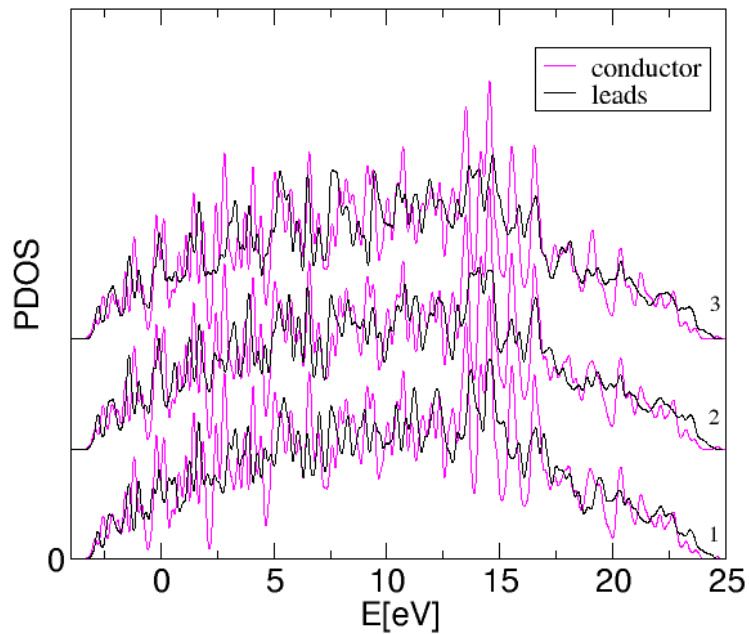
(viď. obr. (22)). Pre lokálnu hustotu stavov platí

$$PDOS(E, \mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \delta(E - E_i). \quad (85)$$

PDOS danej vrstvy je daná ako súčet projektovanej hustoty stavov na jednotlivé atómy a ich atómové stavy, ktoré sa nachádzajú vo vrstve. Ako vidieť na grafe krivky v oboch prípadoch majú rovnakú tendenciu, takže počet vrstiev sme považovali za dostatočný.

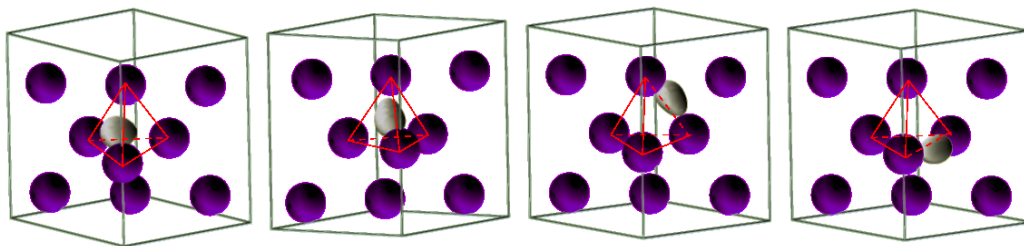
V prípade transportných výpočtov pomocou maximálne lokalizovanej bázy bolo potrebné určiť Wannierove centrá pre objemový hliník, ktorý tvorí do značnej miery centrálnu oblasť a celé elektródy a taktiež tvoria rozhranie medzi centrálnou oblasťou a elektródami. V tomto prípade najlepšie správali

PDOS of bulk in conductor and leads Asymmetric structure



Obr. 22: PDOS objemového hliníka v centrálnej oblasti (conductor, ružová krivka) a v elektródach (leads, čierna krivka).

centrá, ktoré sa v počiatočných polohách nachádzali na stenách štvorstena, ktorého vrcholy tvoria najbližší susedia v objemovom hliníku. V dôsledku lokalizačnej procedúry sa posunuli do konečných polôh s najnižšou šírkou Wannierových funkcií (obr. 23).



Obr. 23: Izoplochy štyroch maximálne lokalizovaných Wannierových funkcií v objemovom hliníku elektród.

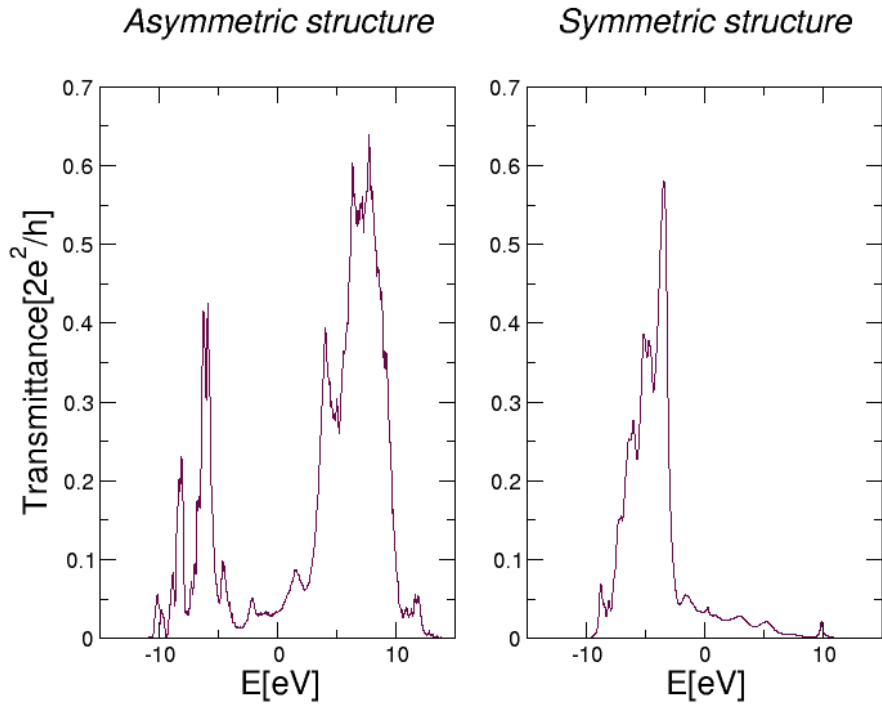
4.3.2 Jednoduchý model verzus *ab initio* výpočet

4.3.3 Určenie teplotnej závislosti vodivosti

Pomocou transportných *ab initio* výpočtov sme získali transmie pre jednotlivé typy rozhraní - antisymetrickú a symetrickú štruktúru (obr. 24).

Na intervale energií $\langle -0.1; 0.1 \rangle$ eV sme transmisným spektrom preložili polynóm desiateho stupňa, aby sme dostatočne dobre popísali jeho priebeh na tomto intervale (obr. 25). Ako bolo spomenuté v podkapitole 2.4.1, tento energetický interval je kritický pre zmeny vodivosti z oblasti teplôt po $T = 200$ K.

Fitovacie parametre nultého (a) a druhého stupňa (c) sme následne využili pri výpočte vodivosti pomocou nami určeného analytického vzťahu pre vodivosť $G(T) = a + \frac{c(\pi k_B T)^2}{3}$ (obr. 26), ak uvážime, že transmisia sa len málo mení v okolí Fermiho energie. Pre porovnanie sme numericky spočítali vodivosť podľa vzťahu (33) pre teploty od $\langle 0; 900 \rangle$ K (obr. 26). Teplota 900 K bola fyzikálne motivovaná tým, že približne odpovedá teplote topenia hliníka (931 K). Ako sme predpokladali už skôr, vodivosť sa pri teplotách nižších ako 200 K temer nemení a nadobúda hodnotu ako pri nulovej teplote, tak ako pri *antisymetrickej*, tak aj pri *symetrickej* štruktúre, v dôsledku toho, že priebeh

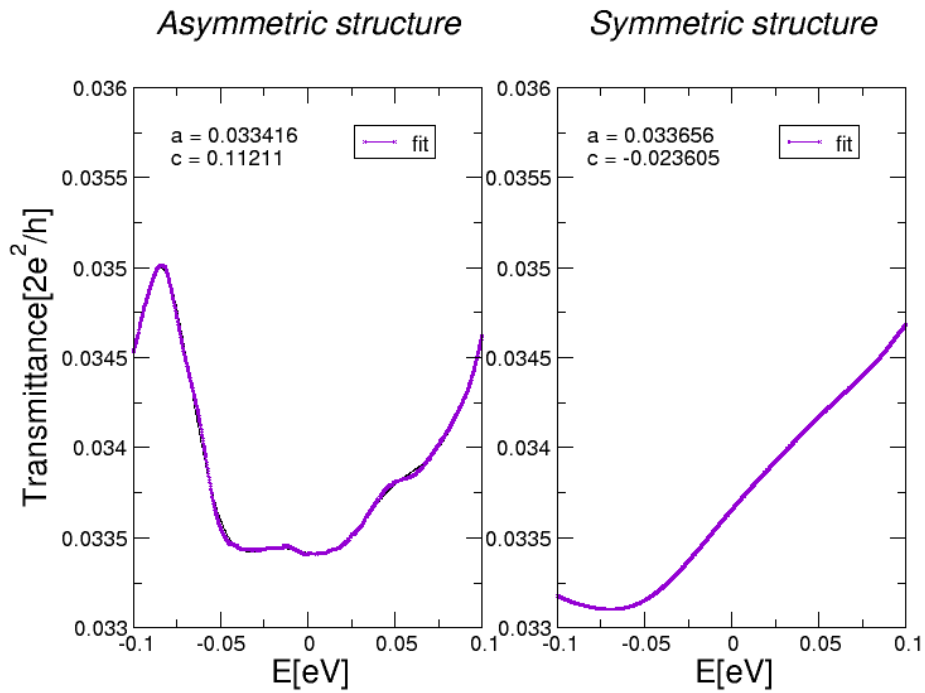


Obr. 24: Transmisné spektrum pre *antisymetrickú* a *symetrickú* štruktúru získané pomocou transportných *ab initio* výpočtov.

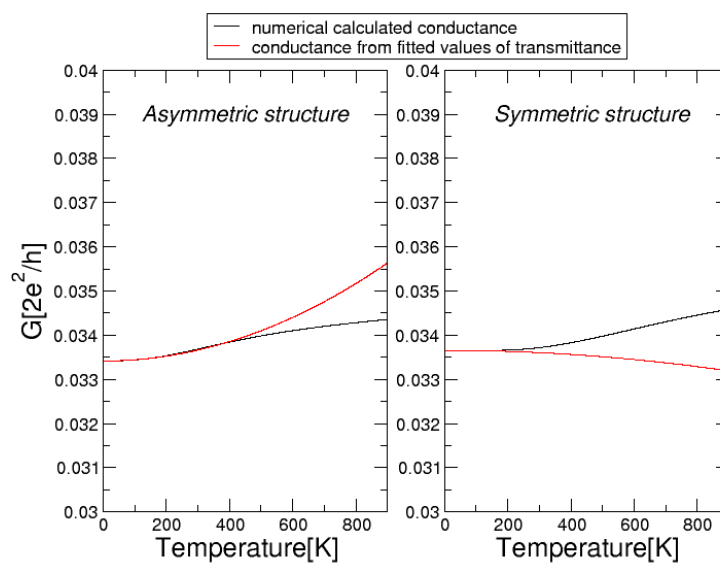
transmisie sa len málo mení v blízkosti E_F .

Numerický výpočet vodivosti a analyticky spočítaná vodivosť sa prakticky zhodujú po hodnotu teploty 200K pri oboch štruktúrach. Nezhoda pri vyšších teplotách odpovedá nedostatočnému analytickému popisu transmisie a tomu odpovedajúcej vodivosti.

Taktiež hodnota vodivosti je v podstate rovnaká pre obe štruktúry $G = 0.033 \cdot 2e^2/h$, líši sa len v desiatich jednotkách $2e^2/h$.



Obr. 25: Preloženie polynómu desiateho stupňa transmisným spektrom v blízkosti Fermiho energie na intervale $\langle -0.1; 0.1 \rangle$ eV. Preložená funkcia sa prakticky úplne zhoduje s transmisným spektrom. Prvý graf znázorňuje *antisymetrickú* štruktúru, druhý *symetrickú*. V oboch prípadoch sú uvedené koeficienty nultého (a) a druhého (c) stupňa, ktoré využijeme pre analytický výpočet vodivosti. Fermiho energia prislúcha $E = 0$ eV.



Obr. 26: Vodivosť *antisymetrickej* a *symetrickej* štruktúry. Čierne čiary odpovedajú numericky spočítanej vodivosti podľa vzťahu (33), červené zase vodivosti spočítanej pomocou analytického vzťahu $G(T) = a + \frac{c(\pi k_B T)^2}{3}$ pri určených parametroch z fitu transmisie.

5 Molekulové spoje na báze azobenzén-zlato

Jednu z alternatív klasických elektronických prvkov pri ich miniaturizácii by mohla predstavovať molekulárna elektronika, ktorá spadá pod oblasť nanoelektroniky [57][58]. Elektronické komponenty sú konštruované zo samostatných molekúl alebo z malých súborov molekúl umiestnených medzi elektródy. Tieto by sa v budúcnosti mohli využívať v elektronických obvodoch ako tranzistory, spínače atď..

V poslednom období je pozornosť upriamená na molekulárne spínače aj v oblasti experimentov [59][62], ale aj vo výpočtovej oblasti [63]-[60]. Ako vhodný kandidát sa javí fotosenzitívna molekula azobenzénu (AB).

V prípade elektronických aplikácií AB molekula predstavuje len malý podsystem väčšieho elektronického zariadenia. Typicky je táto molekula ukotvená medzi zlatými elektródami pomocou tiolátových väzieb, t.j. väzieb síra-zlato a vytvára 4,4'-ditioazobenzene (DAB). Konštrukcia nanometrových medzier medzi elektródami je možná napríklad metódou trhania spoju (break-junction technique (BJT)), ktorá umožňuje mechanickú kontrolu šírky trhliny. Tenký kovový drôti je uchytený na ohybnú podložku, následne je priečne porušený (napr. litograficky) a ohybom podložky pretrhnutý. Na presné nastavenie šírky trhliny sa používa piezoelektrický ovládací prvok, ktorého deformácia, a teda miera ohybu podložky, závisí od priloženého vonkajšieho napätia. Čím viac je podložka ohnutá, tým väčšia je vzdialenosť medzi dvoma hrotmi. Trhlina je umiestnená v roztoku s molekulami, ktoré sa mechanizmom samousporiadania uchytia pri vhodnej šírke do medzery dvoch kovových hrotov, čím vzniká molekulový spoj. Touto metódou bolo realizované prvé meranie vodivosti benzén-1,4-ditiolu Reedom a spol. [61].

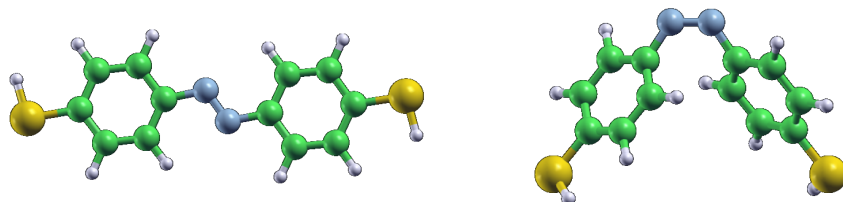
Predpokladom pre molekulárny spínač je schopnosť vonkajším vplyvom prejsť z vodivého stavu do nevodivého stavu a naopak. Je teda nutné poznať

vodivosť týchto molekulárnych spojov. Tvar I-V charakteristiky je určený dominantne elektrónovou štruktúrou molekuly. Tá je typicky v prípade výpočtov z prvých princípov v zhode s experimentálnymi krivkami, problém však nastáva v tom, že výsledky vodivosti sa čo do absolútnej hodnoty líšia až o dva rády. Pri atomárnych rozmeroch je problém v riadenom kontaktovaní molekuly, t.j. aby molekula bola vždy viazaná na rovnaký atóm hrotu a aby hroty pri BJT boli identické. Ukazuje sa z *ab initio* výpočtov, že absolútna hodnota vodivosti je extrémne citlivá na geometriu kontaktu [67][68]. Taktiež je obtiažne zabezpečiť, aby na hrot bola naviazaná vždy len jedna molekula.

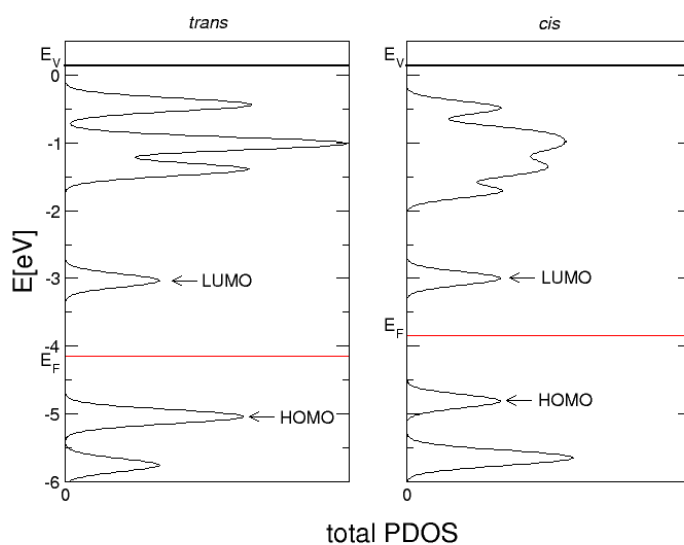
V prípade ukotvenej DAB medzi zlaté hroty sa ukazuje, že čisto optické spínanie funguje len jednosmerne z *cis* na *trans*, späť je obmedzené mechanicky. Sú indikácie, že reverzibilné cyklické spínanie by bolo možné zabezpečiť buď čisto mechanicky alebo kombináciou optického a mechanického spínania [65]-[60][69].

Konôpka a spol. [65] vytvorili niekoľko realistických modelov zlatých hrotov s ukotvenou DAB molekulou pomocou DFT výpočtov a ukázali možný prechod z *cis* konformácie na *trans* pri mechanickom oddľovaní hrotov a naopak prechod z *trans* na *cis* pri ich približovaní. Naším cieľom bolo určiť konduktanciu vybraných geometrií tohto spoju, ktoré sa počas procesu oddľovania a približovania hrotov formovali.

5.1 Molekula azobenzénu



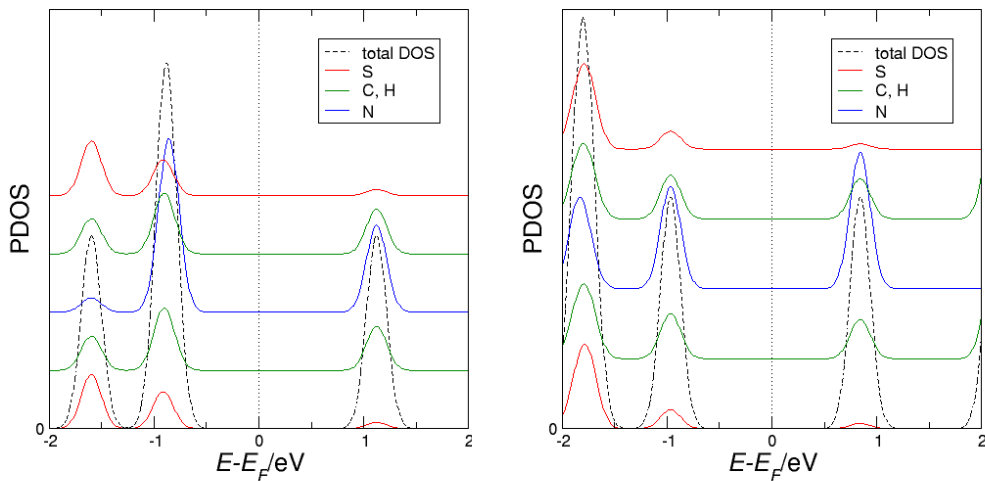
Obr. 27: Geometrické usporiadanie izomérov azobenzénu, TAB (vľavo) a CAB (vpravo). Žlté atómy predstavujú síru (S), zelené uhlík (C), biele vodík (H) a modré dusík (N).



Obr. 28: Poloha HOMO a LUMO, Fermiho energie a energie vákua pre TAB (vľavo) a CAB (vpravo) izolovanej molekuly.

Azobenzén sa v základnom stave môže nachádzať v dvoch konformáciách: *trans* (TAB) izomér a *cis* (CAB) izomér. Energeticky stabilnejší je TAB, ktorého energia základného stavu je asi 0,6 eV nižšia ako je tomu v prípade CAB.

Taktiež sa mimoriadne líšia v dĺžke, rozdiel je až okolo 2 Å. Veľmi dôležitá je schopnosť cyklického svetelného prepínania medzi dvoma izomérmi TAB a CAB najmä pri konštrukcii molekulových optomechanických strojov a spínacích prvkov, ktoré experimentálne preukázali Hugel a spol.[59]. Pri osvetlení vlnovou dĺžkou 365 nm prešla molekula z *trans* na *cis* izomér, molekula sa skrátila a spôsobila pritiahnutie AFM hrotu, na ktorý bola kontaktovaná, teda sa premenila elektromagnetická energia na mechanickú prácu. Ďalším osvetlením vlnovou dĺžkou 420 nm sa vrátila molekula späť z *cis* na *trans* konformáciu.



Obr. 29: Hustota stavov TAB (vľavo) a CAB (vpravo) izolovanej molekuly projektovaná na jednotlivé atómy, ktoré tvoria molekulu. Ako vidieť, dominantný príspevok k stavom na HOMO a LUMO majú atómy dusíka.

Zhang a spol.[63] určili z prvých princípov rozdiel v konduktancii TAB a CAB až dva rády v prospech TAB izoméru, čo by znamenalo aj sľubné vlastnosti tejto molekuly ako elektronického spínacieho prvku.

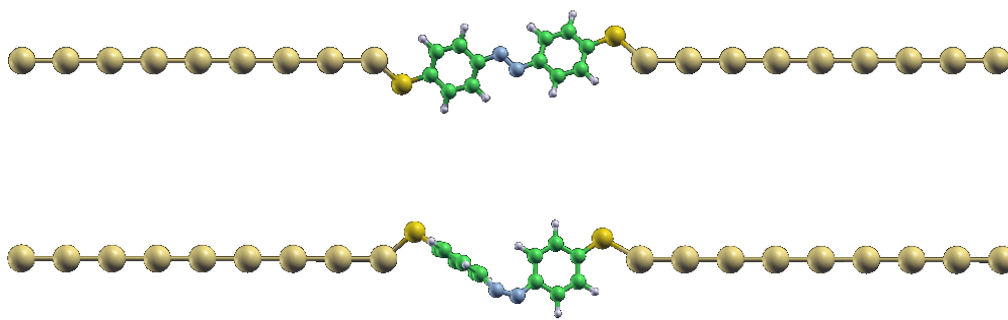
Na začiatku nášeho skúmania molekulových spojov sme sa zaujímali o GS elektrónovú štruktúru izomérov molekuly AB. Na obr. 28 možno vidieť polohu HOMO (najvyššieho obsadeného molekulového orbitálu) a LUMO (najnižšieho neobsadeného molekulového orbitálu) v prípade TAB a CAB vzhľadom na energiu vákua.

Z detailnej analýzy PDOS (obr. 29) možno vidieť, že dominantný príspevok k stavom na HOMO a LUMO majú atómy dusíka.

Z Löwdinovej nábojovej analýzy usudzujeme, že v izolovanej molekule AB, aj v prípade TAB aj CAB, dochádza k transféru náboja medzi atómom dusíka a susedným uhlíkmi (Löwdinov náboj dusíka ≈ 5.1 a uhlíkov ≈ 3.8).

5.2 Modelové elektródy

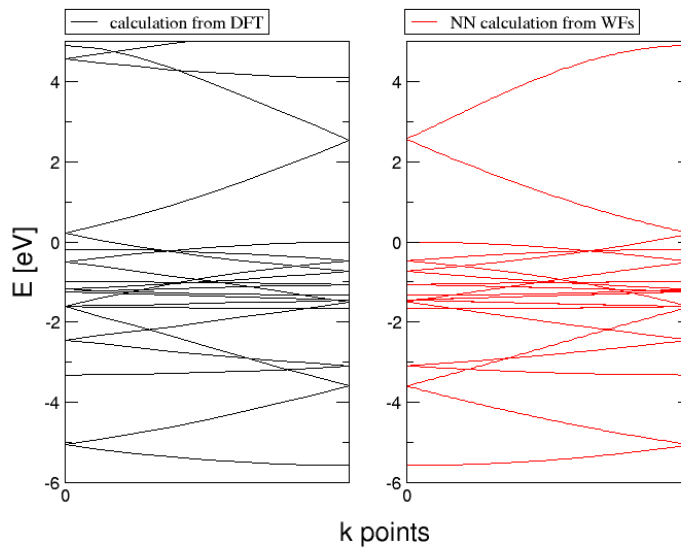
Prvý krok pri systematickom skúmaní transportných vlastností DAB izomérov medzi realistickými zlatými elektródami predstavuje koncept modelových elektród. Motováciou pre skúmanie modelových elektród bolo získať prvý náhľad na elektronické a transportné vlastnosti takýchto systémov, odhad časovej náročnosti výpočtov, pričom sme nešli do prílišných detailov, čo sa týka konvergenzie geometrií a výpočtov.



Obr. 30: Geometrické usporiadanie TAB (hore) a CAB (dole) kontaktovaných na zlatú retiazku.

Na to, aby sme mohli považovať modelový systém molekulového spoja za relevantný z pohľadu transportných výpočtov, je potrebné aby vlastnosti modelovej elektródy vystihovali realistickú elektródu. Výstupná práca elektródy je jednou z vlastností, ktoré vplyvajú na vodivosť spojov, preto je potrebné, aby bola v prípade modelovej elektródy v zhode s veľkou realistickou elektródou. Taktiež je potrebné, aby bola dobre určená poloha Fermiho energie molekulového spoju, čo predstavuje jeden z najdôležitejších faktorov pri dobrom určení vodivosti. Taktiež je nutné, aby molekula bola dobre kontaktovaná na modelovú elektródu, čo priamo vplyva na rozšírenie energetických hladín molekuly, a teda transportné vlastnosti.

Keďže metóda maximálne lokalizovaných WF je časovo náročná na výpočet transportných vlastností v prípade, že skúmaný systém obsahuje hrot s veľkým opočtom atómov, ako tomu je v prípade geometrií, o ktoré sme sa zaujímali, sme sa začali zaoberať hľadáním jednoduchšieho modelu. Sledovali sme elektrónovú štruktúru modelovej elektródy a centrálnej oblasti, ktorá obsahovala molekulový spoj.



Obr. 31: Porovnanie pásovej štruktúry 1D zlatej retiazky obsahujúcej v jednotkovej cele 5 atómov zlata získanej z DFT výpočtu a pomocou WF z WanT.

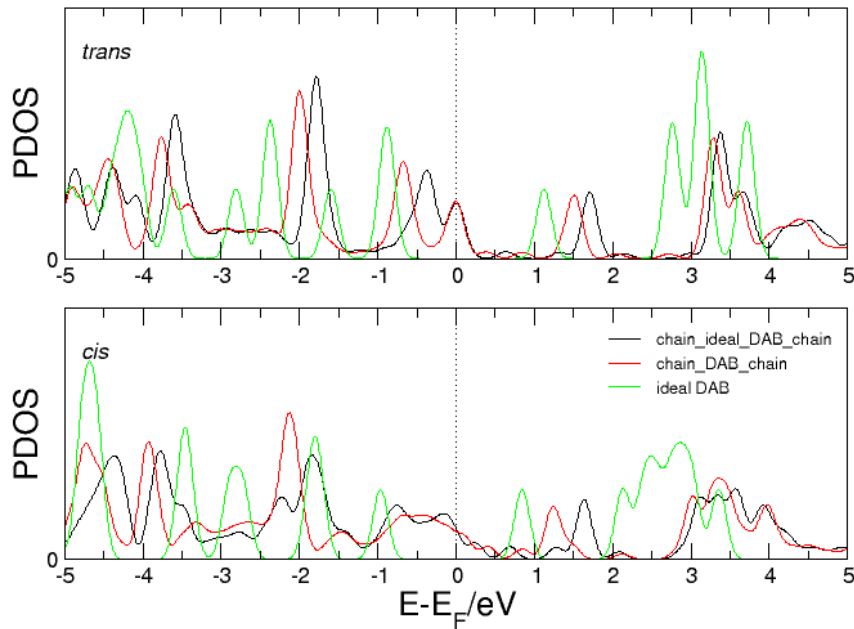
- **1D retiazka.** V prvom kroku sme si zvolili najjednoduchší model elektródy, 1D zlatú retiazku, na ktorú sme kontaktovali TAB a CAB molekulu (obr. 30).

Medzi atómami síry a zlata sme zachovali väzobné uhly a vzdialenosti, ako tomu bolo pri realistickej elektródy.

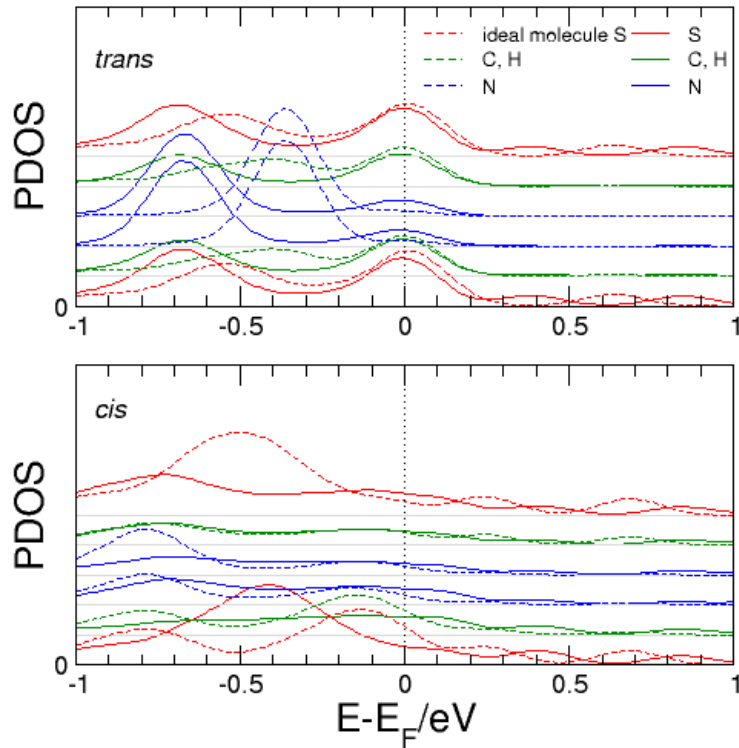
Ukázalo sa, že tento model nie je vhodný. Tým, že molekula je napojená

N	5	7	9	∞
TAB E_F/eV	-3.4868	-3.6306	-3.7228	-4.1668
CAB E_F/eV	-3.5353	-3.6458	-3.7411	-4.1668

Tabuľka 4: Závislosť Fermiho energie od počtu zlatých atómov v centrálnej oblasti.



Obr. 32: Projektovaná hustota stavov TAB a CAB na oblasť molekuly v prípade ideálnych molekúl medzi 1D retiazkami (čierna krivka) a molekúl, ktoré boli modifikované vplyvom naťahovania a stláčania realistických elektród, následne vybrané a vsadené medzi retiazky (červená krivka) v porovnaní s izolovanými ideálnymi molekulami (zelená krivka).



Obr. 33: Projektovaná hustota stavov TAB a CAB na jednotlivé atómy, resp. súbory atómov v prípade modifikovanej molekuly medzi 1D retiazkami (plné čiary) v porovnaní s ideálnou molekulou medzi retiazkami (prerušované čiary) v okolí Fermiho energie. Môžeme predikovať, že dominantný efekt na transportné vlastnosti takýchto molekulových spojov bude určovaný lokálnou elektrónovou štruktúrou na atómoch dusíka (modré krivky).

na polonekonečné elektródy, Fermiho energia takéhoto systému by mala byť dominantne určená jej polohou v retiazke. Táto sa však s počtom atómov mení a len veľmi pomaly sa blíži k hodnote v prípade nekonečnej retiazky (tab. 4). Centrálna oblasť by musela obsahovať veľký počet atómov, aby bol dobre vystihnutý charakter elektrónovej štruktúry polonekonečnej elektródy. Z tohto plynie nejednoznačnosť v určení Fermiho energie, a teda aj zlé určenie

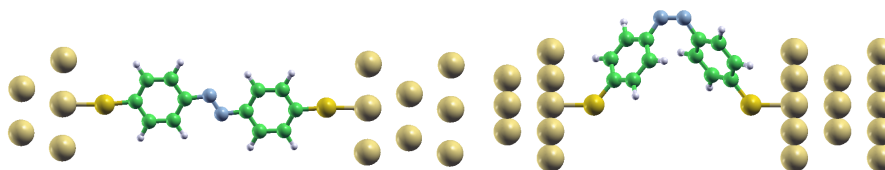
vodivosti.

Taktiež výstupná práca takéhoto modelu sa značne líši od objemovej elektródy (tab. 5).

typ elektródy	atóm	retiazka	drôtik	objemová elektróda
výstupná práca [eV]	-6.9	-6.3	-5.0	-5.2

Tabuľka 5: Výstupná práca rôznych typov elektród.

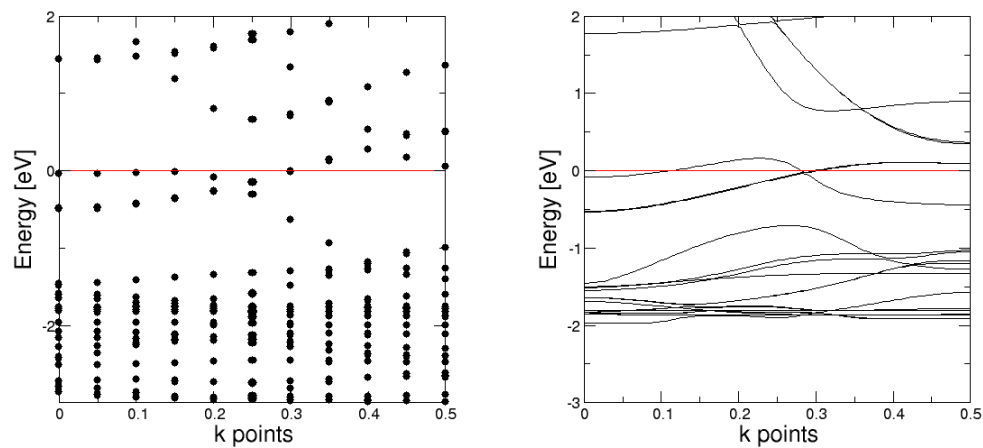
• **Drôtik.** Ďalšia modelová elektróda bola motivovaná prácou Zhanga a spol. [63], ktorý pre transportný výpočet používali ako elektródu zlatý drôtik pozostávajúci so striedajúcich rovín, ktoré obsahovali tri a sedem zlát (obr. 34) medzi ktorými boli vsadené ideálne molekuly TAB a CAB.



Obr. 34: Geometrické usporiadanie TAB (vľavo) a CAB (vpravo) kontaktovaných na zlatý drôtik.

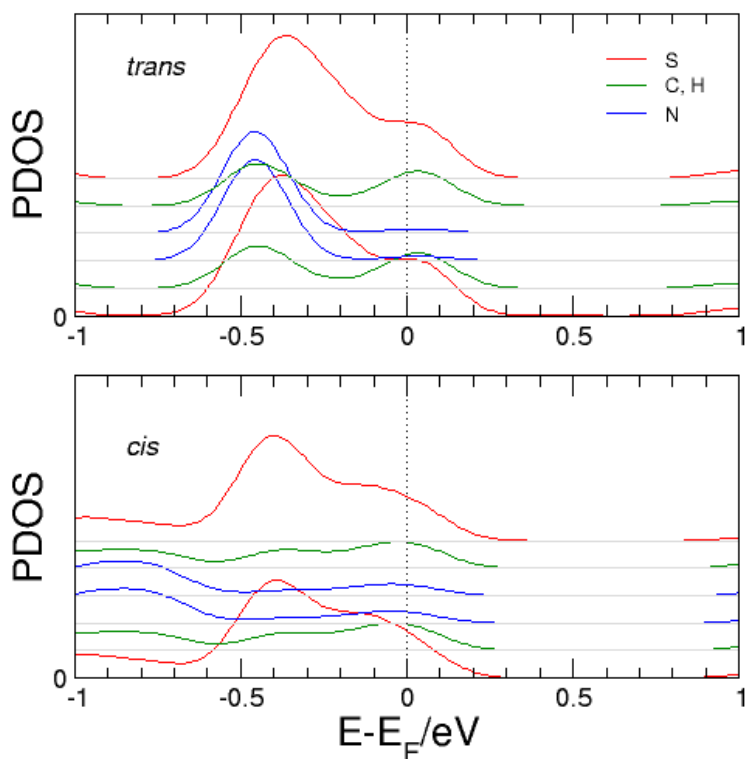
V prípade tohto modelu sa ukázalo, že je nutné mať dobré kontaktovanie molekuly na elektródu. Keďže geometrie neboli optimalizované, transmisné spektrum vykazovalo ostré píky. Tento model bol taktiež problematický z pohľadu prvých odhadov WF v elektróde, ktorá nebola objemová a celá bola v podstate tvorená povrchovými atómami zlata.

Na základe týchto skutočností sme sa začali zaujímať aj o iné možnosti výpočtu transportných vlastností, ktorá by bola menej časovo náročná, a teda by sme mohli uskutočniť výpočty priamo na realisticky usporiadanom kon-



Obr. 35: Pásová štruktúra zlatého drôtika získaná z DFT výpočtu a pomocou WF z WanT.

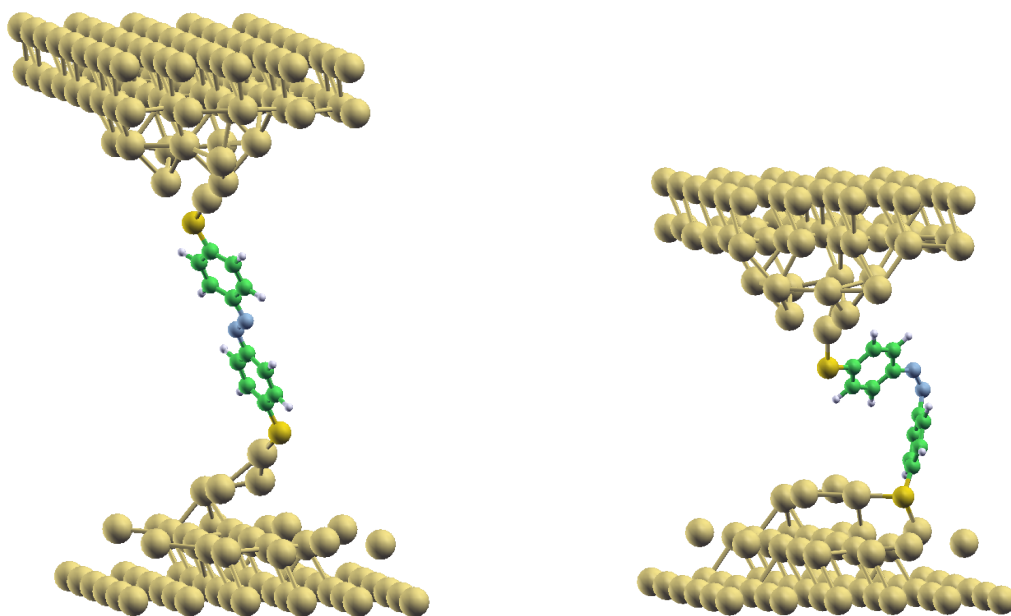
takto molekuly a zlata v tvare hrotov, pričom centrálna oblasť by obsahovala okolo stovky atómov zlata.



Obr. 36: Projektovaná hustota stavov TAB a CAB na jednotlivé atómy, resp. súbory atómov v prípade ideálnej molekuly medzi drôtikmi v okolí Fermiho energie. Taktiež vidno, že dominantný vplyv na transportné vlastnosti má lokálna elektrónova štruktúra na atónoch dusíka.

5.3 Systém s realistickým usporiadaním elektródy

Tým, že sme zvolili inú metódu transportného výpočtu, bolo možné uvažovať systém obsahujúci väčšie množstvo atómov, a teda usporiadanie hrotov, ktoré je realistickejšie. Oproti pôvodným geometriám [65], boli modifikované elektródy na typ povrchu Au(111) (obr. 37). V oblasti molekulového spoju, sa poloha 5 zlát na jednom a 6 zlát na druhom hrote fixovala, ostatné polohy boli relaxované, aby sa dostiahol dobrý metalický kontakt medzi spojom a elektródami.



Obr. 37: Geometrické usporiadanie *trans* (DAB1, vľavo) a *cis* (DAB2, vpravo) kontaktovaných na zlaté hroty.

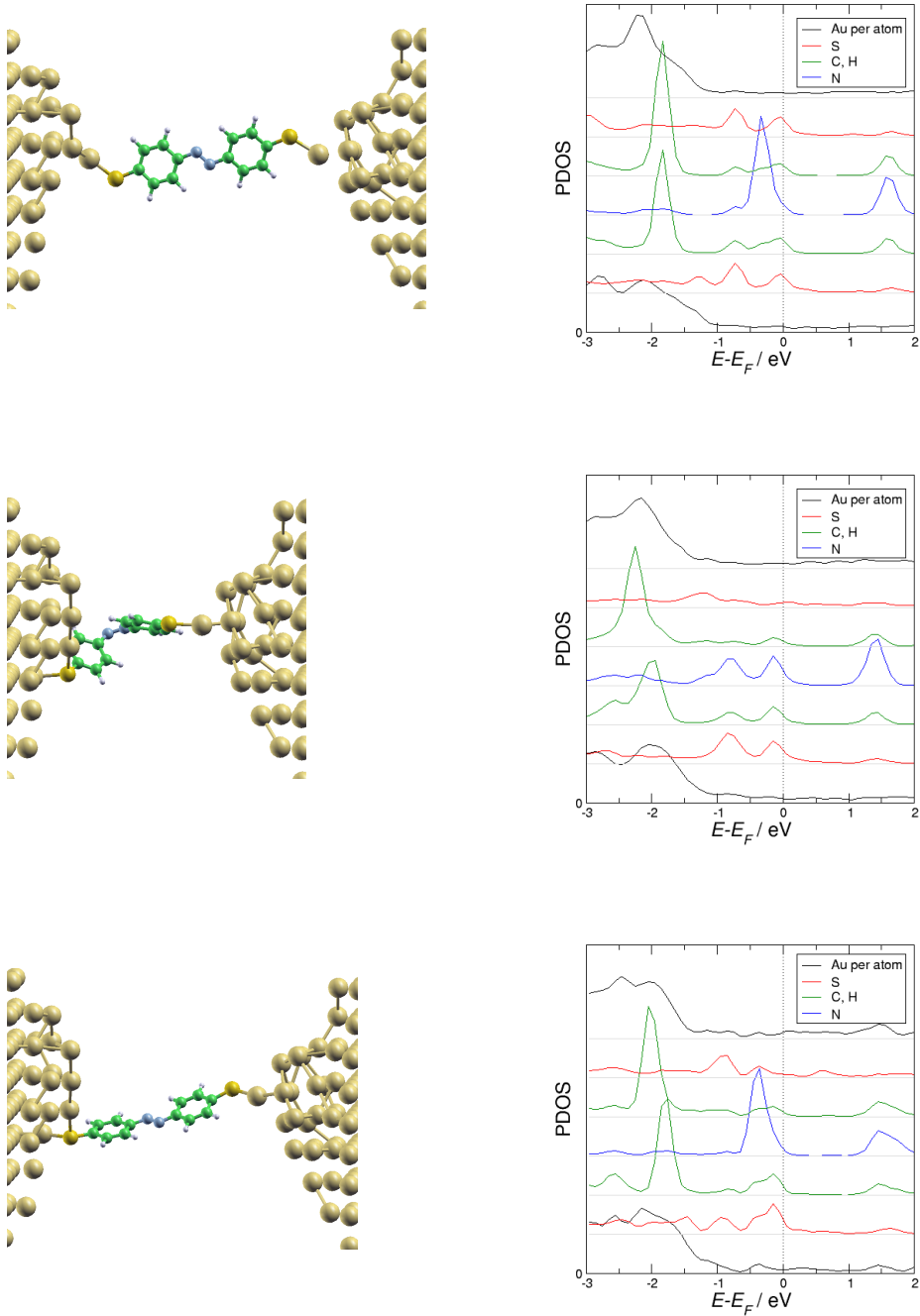
Z analýzy PDOS vyplýva, že lokálna hustota stavov v blízkosti Fermiho energie sa prakticky nezmení, ak dôjde k zmene v oblasti molekulového spoju (obr. 38). Poloha Fermiho energie v prípade troch rôznych usporiadaní spoju sa nachádza v hornej časti HOMO píku, preto aj hodnota transmitancie v tejto oblasti sa prakticky nemení, a teda aj konduktancia ostáva prakticky nezmenená (obr. 39). Toto je však v úplnom rozpore s vyššie uvedenými výsledkami Zhanga a spol. [63]. Podľa ich výpočtov, *trans* izomér má konduktanciu o dva rády vyššiu ako *cis*. Tento rozdiel môže byť spôsobený jednak tým, že navyše uvažovali skupinu CH_2 , pripojenú na oboch koncoch DAB molekuly, alebo práve nevhodnou voľbou modelových elektród v podobe zlatého drôtika, čo mohlo mať vplyv na transfer náboja medzi molekulou a elektródou.

Hodnota konduktancie sa vo všetkých troch prípadoch pohybovala okolo

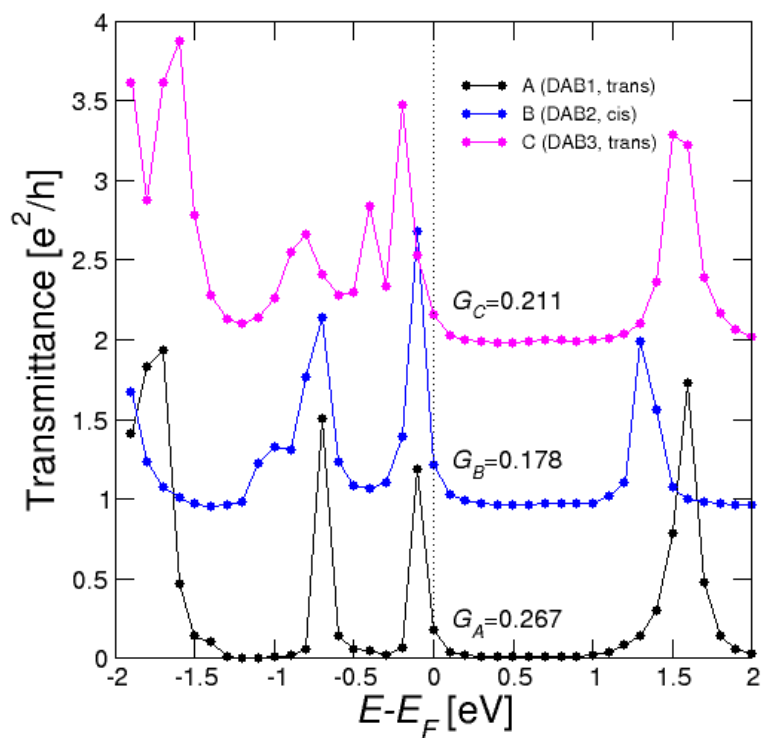
$G \approx 0.2e^2/h$. Pridaním troch vrstiev zlata do elektródy a atómu zlata do oblasti kontaktu v jednej vybranej geometrii sa konduktancia mení len zanedbateľne (obr. 41).

Podľa Lödwinovej nábojovej analýzy dochádza okrem transféru náboja z atómov dusíka na susediace uhlíky (tak ako tomu je pri samotnej molekule), aj k transféru z atómov síry smerom do elektródy (Lödwinov náboj ≈ 5.7).

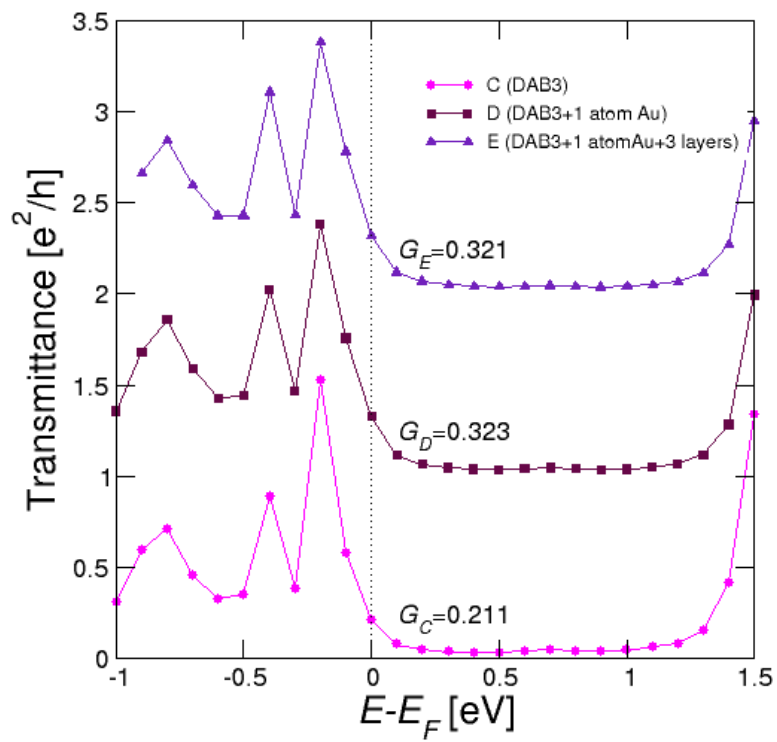
Tento charakter je zachovaný v prípade všetkých troch štruktúr, preto možo predpokladať, že zostane zachovaný v celom procese natiahovania a stláčania elektród. V súlade s tým je aj fakt, že ani Fermiho energia nemení svoju polohu vzhľadom na pík HOMO, a teda aj výsledná konduktancia zostáva rigidná.



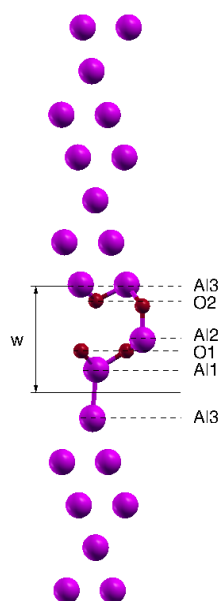
Obr. 38: Geometrické usporiadanie a PDOS pre DAB1 (*trans*, prvý riadok), DAB2 (*cis*, druhý riadok) a DAB3 (*trans*, tretí riadok) geometrie kontaktovaných molekúl.



Obr. 39: Transmittancia v prípade troch štruktúr DAB1 (A), DAB2 (B) a DAB3 (C) a im prislúchajúce hodnoty konduktancie (G_A , G_B , G_C), ktoré odpovedajú hodnote transmittancie na Fermiho energii ($E - E_F = 0$).



Obr. 40: Stabilita transmittancie pre štruktúru DAB3, v prípade pridania atómu zlata do oblasti kontaktu (D) a ďalších troch vrstiev zlata do elektródy (E) v porovnaní s DAB3 (C).



Obr. 41: Stabilita transmitancie pre štruktúru DAB3, v prípade pridania atómu zlata do oblasti kontaktu (D) a ďalších troch vrstiev zlata do elektródy (E) v porovnaní s DAB3 (C).

6 Závěr

Literatúra

- [1] R. Holm, J. Appl. Phys **22**, 5 (1951).
- [2] A. Sommerfeld, H. Bethe, *Handbuch der Physik von Geiger und Scheel*, Springer, Berlin (1933).
- [3] J. C. Fisher, I. Giaever, J. Appl. Phys **32**, 172 (1961).
- [4] I. Giaever, Rev. Mod. Phys, **46**, 2 (1974).
- [5] L. Esaki, Proceeding of the IEEE, **62**, 6 (1974).
- [6] B. D. Josephson, Rev. Mod. Phys, **46**, 2 (1974).
- [7] J. G. Simmons, J. Appl. Phys **34**, 6 (1963).
- [8] K. Gloos, P. J. Koppinen, and J. P. Pekola, J. Phys.:Condens. Matter **15**, 1733 (2003).
- [9] D. K. Ferry, S. M. Goodnick and J. Bird *Transport in nanostructures - second edition*, Cambridge University Press, New York (2009).
- [10] M. Moško a A. Mošková, učebný text *Úvod do mezoskopické fyziky*, Elektrotechnický ústav SAV.
- [11] W. A. Harrison, Phys. Rev **123**, 85 (1961).
- [12] A. Messiah, *Quantum Mechanics - vol.I*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1961).
- [13] L. S. Dorneles, D. M. Schaefer, M. Carara, and L. F. Schelp, Appl. Phys. Lett.**82**, 17 (2003).

- [14] X. C. Ma, Q. Q. Shu, S. Meng, W. G. Ma, *Thin Solid Films* **436**, 292-297 (2003).
- [15] M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer, S. Pinthas, *Phys. Rev B* **31**, 10 (1985).
- [16] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic System*, Cambridge University Press, New York (1995).
- [17] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, *Rev. of Modern Phys.*, Vol. **64**, No. **4** (1992).
- [18] R. Landauer, *Philosophical Magazine* **21**, 863 (1970).
- [19] R. L. Martin, *Electronic structure: basic theory and practical methods*, Cambridge University Press, Cambridge (2004).
- [20] F. Nogueira, A. Castro, and M. A. L. Marques, *A Tutorial on Density Functional Theory*, in *Lecture Notes in Physics: A Primer in Density Functional Theory*, Springer (2002).
- [21] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, 1133 (1965).
- [22] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, 864 (1964).
- [23] J. P. Perdew, S. Kurth, *A Tutorial on Density Functional Theory*, in *Lecture Notes in Physics: Density Functionals for Non-relativistic Coulomb Systems*, in the New Century, Springer (2002).
- [24] M. Brandbyge, J-L. Mozos, P. Ordejón, J. Taylor, And K. Stokbro, *Phys. Rev. B* , **65**, 165401 (2002).
- [25] H. J. Choi, J. Ihm, *Phys. Rev. B* , **59**, 2267 (1999).

- [26] A. Smogulov, A. Dal Corso, E. Tosatti, arXiv:cond-mat/0405433v1 [cond-mat.mtrl.sci] 19 May 2004.
- [27] D. S. Fisher and P. A. Lee, Phys. Rev. B **23**, 6851 (1981).
- [28] D. H. Lee and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B **23**, 4988 (1981).
- [29] D. H. Lee and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B **23**, 4997 (1981).
- [30] F. Garcia-Moliner and V. Velasco, *Theory of Single and Multiple Interfaces*, World Scientific, Singapore, 1992.
- [31] N. Marzari and I. Souza and D. Vanderbilt, Psi-K newsletter **57**, 129 (2003).
- [32] N. Marzari, D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **56**, 12847 (1997).
- [33] I. Souza, N. Marzari, and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **65**, 035109 (2002).
- [34] X. Gonze *et al.*, Computational Materials Science **25**, 478-492 (2002).
- [35] <http://www.abinit.org>.
- [36] <http://www.quantum-espresso.org>.
- [37] <http://www.wannier-transport.org>.
- [38] <http://people.sissa.it/~smogunov/PWCOND/pwcond.html>.
- [39] Kundu M, Miyata N, and Ichikawa M, Appl. Phys. Lett. **78**, 1517 (2001).
- [40] P. J. Feibelman, Phys. Rev. B , **76**, 235405 (2007).

- [41] S. Seller, A. Gerlach, S. Kowarik, F. Schreiber, H. Dosch, S. Meyer, J. Pflaum, and G. Ulbrich, arXiv:0711.501v1 [cond-mat.mtrl.sci] 30 Nov (2007).
- [42] N. A. Court, A. J. Ferguson, and R. G. Clark, arXiv:0706.41501v1 [cond-mat.mtrl.sci] 30 Nov (2007).
- [43] J. Sun, Y.-Ch. Sun, Chinese Journal of Chemistry, **22**, 661-667 (2004).
- [44] E. Tan, P. G. Mather, A. C. Perrella, J. C. Read, and R. A. Buhran, Phys. Rev. B, **71**, 161401 (2005).
- [45] W. H. Rippard, A. C. Perrella, F. J. Albert, and R. A. Buhrman, Phys. Rev. Lett. **88**, 046805 (2002).
- [46] D. R. Jennison, A. Bogicevic, Surface Science **464**, 108 (2000).
- [47] G. Kresse, M. Schmid, E. Napetsching, M. Shishkin, L. Köhler, P. Varga, Science **308**, 1440-1442 (2005).
- [48] M. Schmid, G. Kresse, A. Buchsbaum, E. Napetsching, S. Gridschneider, M. Reichling, and P. Varga, Phys. Rev. Lett. **99**, 196104 (2007).
- [49] M. Diešková, M. Konôpka, and P. Bokes, Surf. Science **601**, 4134-437 (2007).
- [50] J. Taylor, H. Guo, and J. Wang, Phys. Rev. B. **63**, 121104 (2001).
- [51] D. Walrond, V. Timoshevskii, Y. Hu, K. Xia, and H. Guo, Phys. Rev. Lett. **97**, 226802 (2006).
- [52] A. Calzolari, N. Marzari, I. Souza, and M. Buongiorno Nardelli, Phys. Rev. B, **69**, 035108 (2004).

- [53] L. Kleinman and D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48**, 1425 (1982).
- [54] Y.F. Zhukovskii, P.W.M. Jacobs, M. Causá, J. of Phys. and Chem. of Solids **64**, 1317 (2003).
- [55] D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press LLC (2004).
- [56] D. R. Jennison, C. Verdozzi, P. A. Schultz, and M. P. Sears, Phys. Rev. B **59**, R15605 (1999).
- [57] M. A. Reed, Proceedings of the IEEE, **87**, 652 (1999).
- [58] Michael Zwolak and Massimiliano Di Ventra, *Molecular Electronics*, in Nanoscale Science and Technology edited by M. Di Ventra, S. Evoy, and J. R. Heflin, Kluwer Academic/Plenum Publishers (2004).
- [59] T. Hugel, N. B. Holland, A. Cattani, L. Moroder, M. Seitz, H. E. Gaub, Science, **296**, 1103 (2002).
- [60] R. Turanský, M. Konôpka, N. L. Doltsinis, I. Štich, D. Marx Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 13922 (2010).
- [61] M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, J. M. Tour, Science, **278**, 252 (1997).
- [62] B.-Y. Choi, S.-J. Kahng, S. Kim, H. Kim, H. W. Kim, Y. J. Song, J. Ihm, Y. Kuk, Phys. Rev. Lett. **96**, 156106 (2006).
- [63] C. Zhang, M.-H. Du, H.-P. Cheng, X.-G. Zhang, A. E. Roitberg, J. L. Krause, Phys. Rev. Lett **92**, 158301 (2004).
- [64] M. Konôpka, R. Rousseau, I. Štich, D. Marx, Phys. Rev. Lett. **100**, 115503 (2008).

- [65] M. Konôpka, R. Turanský, N. L. Doltsinis, D. Marx, I. Štich, *Organometallic Nanojunctions Probed by Different Chemistries: Thermo-, Photo-, and Mechano-Chemistry*, in *Advances in Solid State Physics*, Springer Berlin Heidelberg (2009).
- [66] M. Konôpka, R. Turanský, N. L. Doltsinis, D. Marx, I. Štich, *Azobenzene-Metal Junction as a Mechanically and Opto-Mechanically Driven Switch* in *High Performance Computing*, in *Science and Engineering '08*. - Berlin, Springer Verlag London (2008).
- [67] M. Di Ventra, S. T. Pantelides, N. D. Lang, *Phys. Rev. Lett* **84**, 979 (2000).
- [68] P. Damle, A. W. Ghosh, S. Datta, *Chemical Physics* **281**, 171 (2002).
- [69] R. Turanský, *Mechanické Vlastnosti Organometalických Nanoprechodov*, dizertačná práca, FEI STU, Bratislava (2009).