

Влияние деформаций растяжения–сжатия на состояние магнитного упорядочения смешанных Pd–Fe нанопроводов

К. М. Цысарь¹⁾, Е. М. Смелова, Д. И. Бажанов, А. М. Салецкий

Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 26 мая 2011 г.

После переработки 22 июня 2011 г.

В результате проведенных теоретических расчетов из первых принципов установлена возможность формирования стабильных равномерно смешанных Pd–Fe нанопроводов. Показано влияние деформаций растяжения–сжатия на электронную структуру Pd–Fe нанопроводов. На основе расчетов предсказан переход из ферромагнитного состояния в антиферромагнитное в равномерно смешанном Pd–Fe нанопроводе при его растяжении.

Широкое развитие спинтроники требует все более интенсивного и глубокого изучения магнитных свойств низкоразмерных структур, в первую очередь исследования спин-поляризованного баллистического электронного транспорта, который позволяет в несколько раз увеличить плотность записи и передачи информации [1]. В экспериментальных и теоретических работах установлено, что баллистический транспорт в магнитных одномерных наноструктурах (наноконтактах (НК) и нанопроводах (НП)) может быть спин-поляризованным [2]. Однако на данный момент большинство стабильных при комнатных температурах однокомпонентных наноконтактов являются немагнитными или обладают слабо выраженными магнитными свойствами. Поэтому в последнее время наибольший интерес представляет исследование смешанных наноконтактов и нанопроводов, в которых посредством изменения элементного состава удастся наиболее эффективно управлять магнитными и проводящими свойствами системы в целом [3]. Впервые одномерные смешанные наноконтакты были получены в работе Беттини и др. [4], в которой сообщалось о формировании стабильных при комнатной температуре Au–Ag наноконтактов. Однако магнитных свойств в данных структурах обнаружено не было. Для спинтроники на первый план выходит исследование свойств смешанных наноконтактов из атомов немагнитных переходных металлов (Pd, Au и др.) и атомов ферромагнитных элементов (Co, Fe и др.). Такие структуры могут обладать уникальными магнитными свойствами [5, 6], обладая при этом повышенной устойчивостью к внешним воздействиям различной природы (например, к деформациям растяжения–сжатия, которые возникают в процессе роста и формирования провода [7]).

Основной целью данной работы стали изучение процессов образования смешанных нанопроводов Pd–Fe, исследование их структурной устойчивости к упругим деформациям, а также их атомной и электронной структуры и магнитных свойств. Возможность образования двухкомпонентных наносплавов из атомов Pd и Fe была показана экспериментально на примере малых нанокластеров и наночастиц [8].

Исследование магнитных свойств и атомной структуры смешанных Pd–Fe нанопроводов выполнено методом молекулярной динамики из первых принципов. Расчеты проводились с применением программы Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [9], в которой реализована схема самосоглашенного решения системы уравнений Коуна–Шэма в базе плоских волн для определения равновесной электронной плотности системы. Для точного вычисления энергии проводилось интегрирование в обратном пространстве по специальной сетке k -точек $1 \times 1 \times 7$, построенной по схеме, предложенной Монкхорстом и Паком [10]. Интегрирование по зоне Бриллюэна было выполнено с помощью метода тетраэдров с коррекцией Блэхла [11, 12]. Все представленные вычисления выполнены с использованием приближения обобщенных градиентов [11] для потенциала обменно-корреляционного взаимодействия и потенциалов PAW (Projector Augmented-Wave) [12].

Смешанный Pd–Fe нанопровод моделировался методом построения периодических суперячеек с граничными условиями Борна–Кармана цепочкой из четырех атомов: двух атомов Pd и двух атомов Fe, расположенных вдоль оси z (рис. 1a, b). Для исключения взаимодействия провода со своим образом при трансляции по всему пространству размер ячейки в направлениях x и y выбирался $> 10 \text{ \AA}$. Изучение смешения Pd и Fe в нанопроводах проводится на примере двух конфигураций с одинаковым компонентным со-

¹⁾ e-mail: smelova_k_m@mail.ru

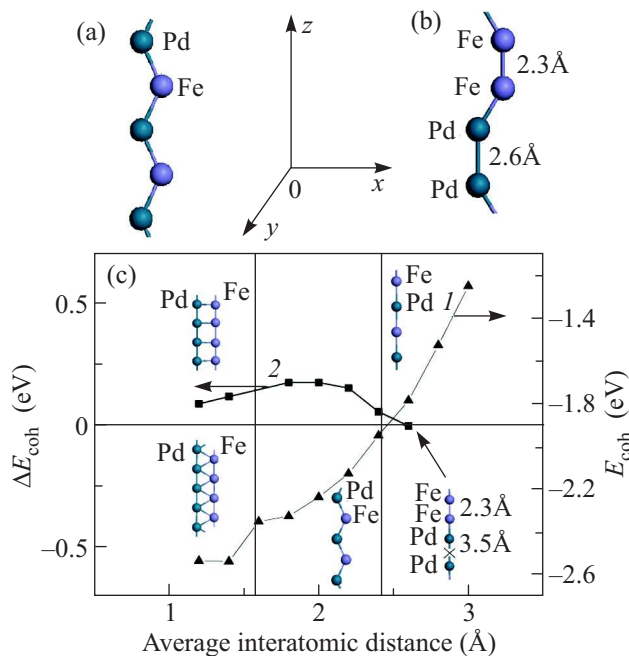


Рис. 1. Модель равномерно ($\text{Pd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$, (a)) и неравномерно ($\text{Pd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}^*$, (b)) смешанного нанопровода. (c) – Зависимость удельной энергии связи атомов в $\text{Pd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ нанопровode от межатомного расстояния (1) и разница удельных энергий связи атомов в равномерно и неравномерно смешанных проводах как функция межатомного расстояния (2)

ставом и различным атомным строением (рис. 1a, b). Исследование смешанных Pd–Fe-нанопроводов с равномерным чередованием в них атомов палладия и железа было проведено для конфигурации $\text{Pd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ (рис. 1a). В работе также проводится исследование возможности димеризации атомов железа и палладия в проводе на примере конфигурации неравномерно смешанного нанопровода $\text{Pd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}^*$, который представляет собой последовательное чередование в проводе димеров палладия и железа (рис. 1b). В настоящей работе проведена серия расчетов по растяжению и сжатию равномерно и неравномерно смешанных Pd–Fe нанопроводов, которая моделирует процессы, происходящие в атомной структуре провода при его формировании, методом контролируемого разрыва контакта [13] или с помощью сканирующего туннельного микроскопа [14].

Проведенные расчеты для двух представленных конфигураций Pd–Fe нанопроводов показали, что во всей области их существования (межатомные расстояния $1.0\text{--}2.6 \text{ \AA}$) энергия связи атомов в равномерно смешанном проводе по абсолютной величине превосходит энергию связи атомов в неравномерно смешанном нанопровode (рис. 1c, кривая 1). Установле-

но, что в неравномерно смешанных Pd–Fe нанопроводах образуются димеры Fe_2 , однако их формирование является энергетически невыгодным для системы. Также установлено, что в неравномерно смешанном нанопровode не происходит димеризации атомов Pd.

Изучение атомной структуры равномерно смешанного провода $\text{Pd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ показало, что равновесное межатомное расстояние в линейном проводе составляет 2.4 \AA (под межатомным расстоянием понимается проекция расстояния между атомами на ось провода). Разрыв $\text{Pd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ нанопровода происходит при его растяжении до межатомного расстояния $> 3.0 \text{ \AA}$ (рис. 1c, кривая 1). При сжатии провода $\text{Pd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ до межатомного расстояния $\sim 2.4 \text{ \AA}$ происходит его переход из линейной конфигурации в конфигурацию “зигзаг”, которая сохраняется в диапазоне межатомных расстояний $1.7\text{--}2.4 \text{ \AA}$. Последующее сжатие провода до межатомных расстояний $< 1.7 \text{ \AA}$ переводит его в систему из двух однокомпонентных Pd и Fe нанопроводов, расположенных на расстоянии $\sim 2 \text{ \AA}$ друг от друга. Аналогичное изменение атомной структуры было нами обнаружено для неравномерно смешанного нанопровода $\text{Pd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}^*$ при его сжатии. Однако его разрыв происходит при значительно меньшем межатомном расстоянии (2.4 \AA), чем для нанопровода $\text{Pd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$.

Полученные в работе значения удельной энергии связи на атом показали, что равномерно смешанный Pd–Fe провод является более стабильным, чем однокомпонентные Pd и Fe нанопровода, в широком диапазоне межатомных расстояний ($1.0\text{--}3.0 \text{ \AA}$). При этом удельная энергия связи атомов в смешанном проводе по абсолютной величине более чем на 0.6 эВ превосходит энергию связи атомов в идеальном палладиевом нанопровode, и на 0.1 эВ превосходит энергию связи атомов в одномерном железном нанопровode. Данный результат является исключительно важным, так как показывает возможность формирования устойчивых к деформациям растяжения–сжатия смешанных нанопроводов даже при комнатных температурах.

Результаты исследования электронных свойств равномерно смешанного нанопровода $\text{Pd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ показали, что он является магнитным во всей области его существования ($1.0\text{--}3.0 \text{ \AA}$) (рис. 2a). Кроме того, из спин-поляризованных расчетов следует, что в линейном ($2.4\text{--}3.0 \text{ \AA}$) равномерно смешанном Pd–Fe нанопровode локальные магнитные моменты атомов железа практически не изменяются и составляют в среднем величину $3.4 \mu_B$. При этом значения локальных магнитных моментов атомов палладия уменьшаются с $0.45 \mu_B$ до $0.3 \mu_B$ при растяжении прово-

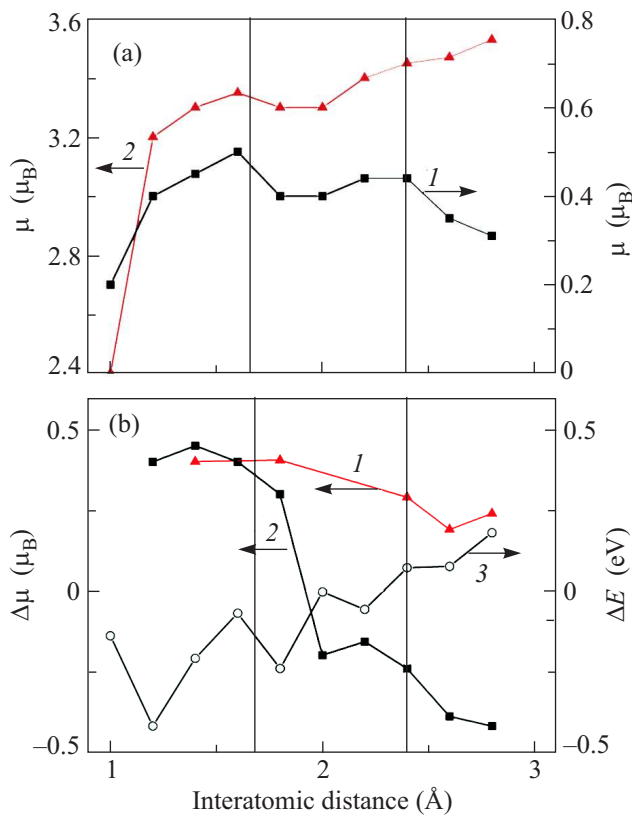


Рис. 2. (а) – Зависимости величины локальных магнитных моментов атомов Pd (1) и Fe (2) от межатомного расстояния. (б) – Зависимости разницы локальных магнитных моментов ($\Delta\mu$) атомов Fe (1) и Pd (2) в смешанном ($\text{Pd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$) и однокомпонентных нанопроводах Pd и Fe соответственно от межатомного расстояния; зависимость разности полной энергии ферромагнитного и антиферромагнитного состояний ($\Delta E = E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}}$) от межатомного расстояния для равномерно смешанного $\text{Pd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ нанопровода (3)

да от 2.4 \AA до 3.0 \AA (рис. 2а). При сжатии провода до межатомных расстояний $< 2.4 \text{ \AA}$ и переходе его из линейной конфигурации в конфигурацию “зигзаг” значения локальных магнитных моментов атомов Fe ($3.3 \mu_B$) и Pd ($0.45 \mu_B$) практически не изменяются (рис. 2а). Дальнейшее сжатие провода и его переход к системе из двух взаимодействующих однокомпонентных Pd и Fe нанопроводов приводят к уменьшению значений локальных магнитных моментов в результате увеличения межатомного взаимодействия в проводе. Следует отметить, что в смешанном проводе $\text{Pd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ магнитные моменты атомов палладия ($< 0.5 \mu_B$) меньше, чем в однокомпонентном палладиевом нанопроводе ($\sim 0.7 \mu_B$ [15]), а магнитные моменты атомов Fe незначительно превышают свои значения в однокомпонентном Fe нанопроводе во всем диапазоне межатомных расстояний ($1.0\text{--}3.0 \text{ \AA}$) (рис. 2б).

В связи с тем что совсем недавно экспериментально обнаружено появление антиферромагнитных свойств в низкоразмерных смешанных Pt–Fe наноструктурах (наночастицах, слоистых структурах) [16], нами было проведено исследование возможности появления антиферромагнитных свойств в равномерно смешанных Pd–Fe нанопроводах. Было установлено, что взаимодействие между атомами Pd и Fe приводит к появлению в нанопроводе антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов атомов железа. Магнитные моменты атомов палладия остаются в ферромагнитном состоянии. Значения локальных магнитных моментов атомов Fe в смешанном нанопроводе для случая антиферромагнитного взаимодействия по абсолютной величине совпадают со значениями магнитных моментов атомов Fe в смешанном проводе в ферромагнитном состоянии. Расчеты показали, что при сжатии до межатомного расстояния $\sim 2.4 \text{ \AA}$ происходит переход нанопровода из линейной конфигурации в конфигурацию “зигзаг”, сопровождающийся переходом из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное (рис. 2б, кривая 3). Разница между полной энергией ферромагнитного и антиферромагнитного состояний Pd–Fe провода составляет в среднем -0.25 эВ для сжатых нанопроводов ($< 2.4 \text{ \AA}$) и 0.15 эВ для растянутых проводов ($> 2.4 \text{ \AA}$).

Для установления механизмов перехода смешанного Pd–Fe нанопровода при растяжении в антиферромагнитное состояние в работе было проведено исследование особенностей его электронной структуры. Так как в проводе возникает антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов атомов железа, для большей наглядности и для удобства описания результатов было введено условное обозначение Fe1 и Fe2 для ближайших атомов железа в смешанном нанопроводе $\text{Pd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ и Pd1 и Pd2 для ближайших атомов палладия. Исследование электронной структуры равномерно смешанного нанопровода $\text{Pd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ показало, что в проводе возникает гибридизация s - и d_z^2 -состояний в атомах железа и атомах палладия. На рис. 3а представлена парциальная спин-поляризованная плотность состояний нанопровода $\text{Pd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ в ферромагнитном состоянии для межатомного расстояния 2.2 \AA . Видно, что состояния s - и d_z^2 со спином вверх палладия (Pd1, Pd2) перекрываются с s - и d_z^2 -состояниями со спином вверх железа (Fe1, Fe2). Аналогичная картина зонной структуры провода наблюдается для состояний со спином вниз. Состояния со спином вверх у атомов железа полностью заполнены, а состояния со спином вниз заполнены частично. В результате магнитные моменты ато-

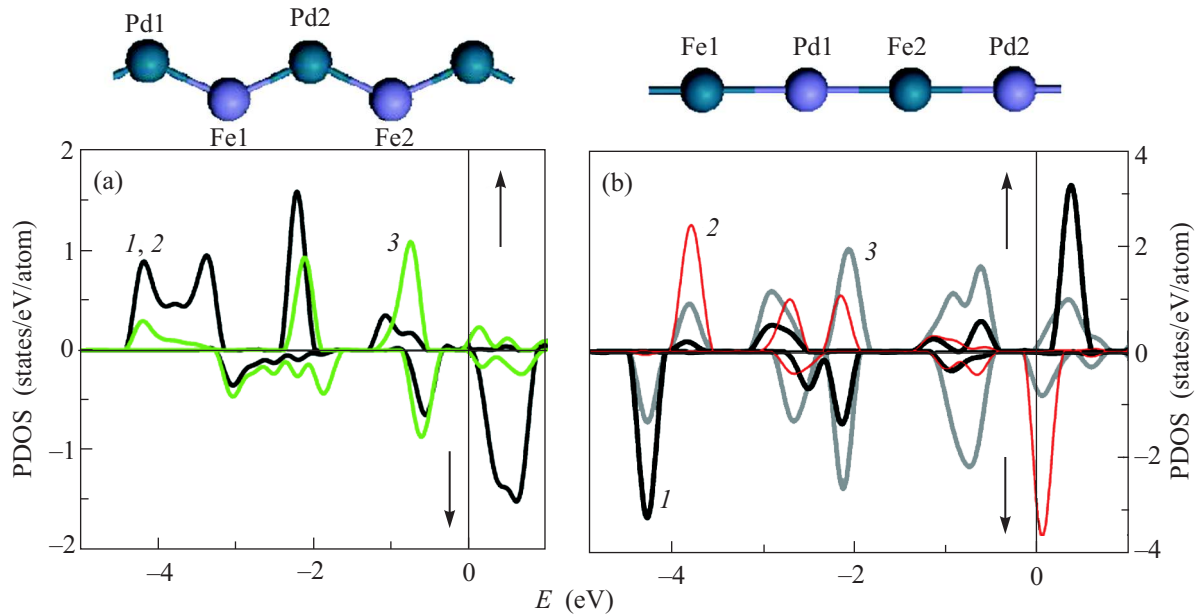


Рис. 3. Парциальная спин-поляризованная плотность $s + d_z^2$ -состояний атомов палладия (3 (Pd1, Pd2)) и железа (1 (Fe1) и 2 (Fe2)) для случая ферромагнитного (а) и антиферромагнитного (б) упорядочения в равномерно смешанном $\text{Pd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ нанопроводе. Стрелкой направленной вверх, обозначены состояния со спином вверх, вниз – состояния со спином вниз.

мов железа скоррелированы между собой. Так как провод находится в конфигурации “зигзаг” и атомы отклоняются от оси провода, в его зонной структуре возникает перекрытие s - и d_z^2 -орбиталей атомов железа Fe1 и Fe2. Между ними возникает прямое обменное взаимодействие, которое стабилизирует ферромагнитное состояние нанопровода $\text{Pd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$.

В случае антиферромагнитного взаимодействия атомов железа в нанопроводе его зонная структура сильно изменяется. На рис. 3б представлена парциальная плотность $s - d_z^2$ -состояний растянутого линейного (2.8 Å) нанопровода $\text{Pd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ в антиферромагнитном состоянии. На спин-поляризованной парциальной ПС видно, что в результате перекрытия орбиталей Pd и Fe возникают две сложно устроенные гибридные энергетические зоны. Первая образована состояниями со спином вверх атомов палладия Pd и железа Fe1, вторая – состояниями со спином вниз атомов палладия Pd и железа Fe2 (рис. 4б). В результате состояния со спином вверх атома Fe1 оказываются частично незаполненными, так же как и состояния со спином вниз атома Fe2. Образование сложной структуры гибридных зон в проводе приводит к возникновению косвенного обменного взаимодействия [17] между атомами железа через состояния атомов палладия. Оно и приводит к формированию устойчивого антиферромагнитного решения. При этом атомы палладия “перетягивают” на себя электронную плотность с атомов железа на частично заполненные ($s - d_z^2$) гибридные орбитали.

Более детальное исследование электронной структуры равномерно смешанного $\text{Pd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ нанопровода показало, что в нем возникает дополнительное обменное взаимодействие между атомами железа Fe1 и Fe2 за счет формирования новой гибридной орбитали – $d_{xz} - d_{yz}$. На рис. 4 представлена проекционная плотность состояний на атом железа $\text{Pd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ нанопровода для ферромагнитного (рис. 4а) и антиферромагнитного (рис. 4б) состояний. В сжатом проводе в конфигурации “зигзаг” перекрытие орбиталей атомов железа усиливается. В формировании связей между атомами железа Fe1 и Fe2 участвуют уже не только s - и d_z^2 -орбитали, но и d_{xz} - и d_{yz} -орбитали. Обменное взаимодействие между атомами железа в проводе возрастает. В результате формируется новая $d_{xz} - d_{yz}$ гибридная энергетическая зона. Прямое обменное взаимодействие между атомами железа стабилизирует ферромагнитное решение в сжатом нанопроводе $\text{Pd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$. В результате в сжатом равномерно смешанном нанопроводе ферромагнитное состояние становится значительно более выгодным энергетически, чем антиферромагнитное ($\Delta E = E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}} \sim 0.5 \text{ эВ}$). При переходе провода в конфигурацию “зигзаг” заметно уменьшаются значения локальных магнитных моментов атомов в системе (рис. 2а). Резкое уменьшение значений локальных магнитных моментов атомов Pd и Fe объясняется образованием новой гибридной $d_{xz} - d_{yz}$ энергетической зоны и увеличением обменного взаимодействия при перестройке его атомной структу-

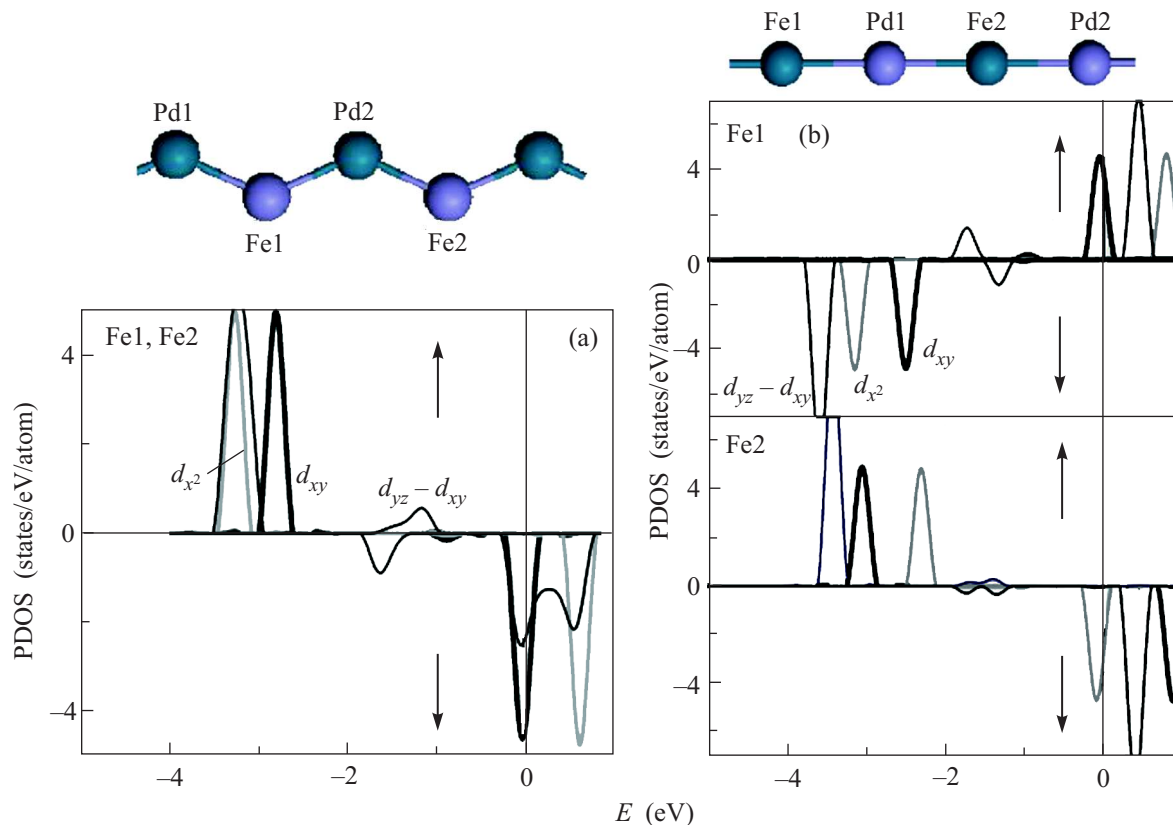


Рис. 4. Парциальная спин-поляризованная плотность состояний на атом железа в равномерно смешанном Pd-Fe нанопроводе для ферромагнитного (а) и антиферромагнитного (б) состояний. Стрелкой, направленной вверх, обозначены состояния со спином вверх, вниз – состояния со спином вниз

ры. Однако при дальнейшем сжатии провода изменение значений локальных магнитных моментов вновь становится незначительным вплоть до межатомных расстояний $< 1.7 \text{ \AA}$ (когда провод переходит к системе взаимодействующих однокомпонентных нанопроводов). Это связано со слабым изменением электронной структуры провода. Зонная гибридизация в нанопроводе в конфигурации “зигзаг” поддерживает спиновое расщепление в системе неизменным, отвечая за сохранение магнитных моментов атомов в области межатомных расстояний $1.7\text{--}2.4 \text{ \AA}$. На графике парциальной плотности состояний растянутого линейного нанопровода $\text{Pd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ (рис. 4б) с антиферромагнитным упорядочением магнитных моментов атомов железа в формировании гибридных энергетических зон участвуют состояния со спином вверх одного атома железа (Fe1) и состояния со спином вниз другого атома железа (Fe2). Таким образом, магнитные моменты атомов железа в проводе становятся противоположно направленными и в проводе стабилизируется антиферромагнитное решение.

Итак, в работе показано, что возможно формирование только равномерно смешанных Pd-Fe нанопроводов. Они обладают уникальными магнитными свойствами, в сильной степени зависящими от атомной структуры провода. При растяжении Pd-Fe нанопровод переходит из ферромагнитного состояния в антиферромагнитное. В растянутом линейном Pd-Fe нанопроводе возникает антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов атомов железа, которое поддерживается косвенным обменным взаимодействием между атомами железа через атомы палладия. Полученный результат является исключительно важным в плане создания новых устройств спинтроники с “управляемыми” магнитными свойствами.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ # 02-01274-а и гранта Фонда Д. Зимины “Династия”.

1. H. D. Chopra and S. Z. Hua, Phys. Rev. B **66**, 020403(R) (2002); J. Velez, R. F. Sabirianov, S. S. Jaswal, and E. Y. Tsymlal, Phys. Rev. Lett. **94**, 127203 (2005).

2. V. Rodrigues, J. Bettini, P. C. Silva, and D. Ugarte, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 096801 (2003); C. Heiliger, M. Gradhand, P. Zahn, and I. Mertig, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 066804 (2007).
3. J. Wang, C. Jo, and R. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 032507 (2008); T. Haug, K. Perzlmaier, and C. H. Back, *Phys. Rev. B* **79**, 024414 (2009).
4. J. Bettini, F. Sato, P. Z. Coura et al., *Nature Nanotechnology* **1**, 182 (2006).
5. P. Gambardella, M. Blanc, K. Kuhnke, and K. Kern, *Phys. Rev. B* **64**, 045404 (2001).
6. St. Egle, C. Vacca, H.-F. Pernau et al., *Phys. Rev. B* **81**, 134402 (2010).
7. А. Л. Клавсюк, С. В. Колесников, Е. М. Смелова, А. М. Салецкий, *Письма в ЖЭТФ* **91**, 169 (2010).
8. X. Wang, C. Chen, H. Liu, and J. Ma, *Water Research*, **42**(18), 4656 (2008); M.-H. Shao, K. Sasaki, and R. R. Adzic, *J. Am. Chem. Soc.* **128**(11), 3526 (2006).
9. G. Kresse and J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
10. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
11. M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan et al., *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
12. P. Blochl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
13. Rodrigues, J. Bettini, P. C. Silva, and D. Ugarte, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 096801 (2003).
14. T. Matsuda and T. Kizuka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L1337 (2006).
15. K. M. Smelova, D. I. Bazhanov, A. M. Saletsky et al., *Phys. Rev. B* **77**, 033408 (2008).
16. A. T. Heitsch, D. C. Lee, and B. A. Korgel, *J. Phys. Chem. C* **114**(6), 2512 (2010); T. Goto, J. Takahashi, M. Nakamura et al., *JMMM* **226-230**, 1656 (2001); M. E. Gruner, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 134015 (2008).
17. G. A. Sawatzky, W. Geertsman, and C. Haas, *J. Magn. Magn. Mater.* **3**, 37 (1976).