Письма в ЖЭТФ, том 99, вып. 11, с. 750 – 753

Магнитные свойства нанокластеров Fe и Co, погруженных в первый слой поверхности Cu(100)

А. Л. Клавсюк, С. В. Колесников[1], А. М. Салецкий

МГУ им. Ломоносова, 119899 Москва, Россия

Поступила в редакцию 5 мая 2014 г.

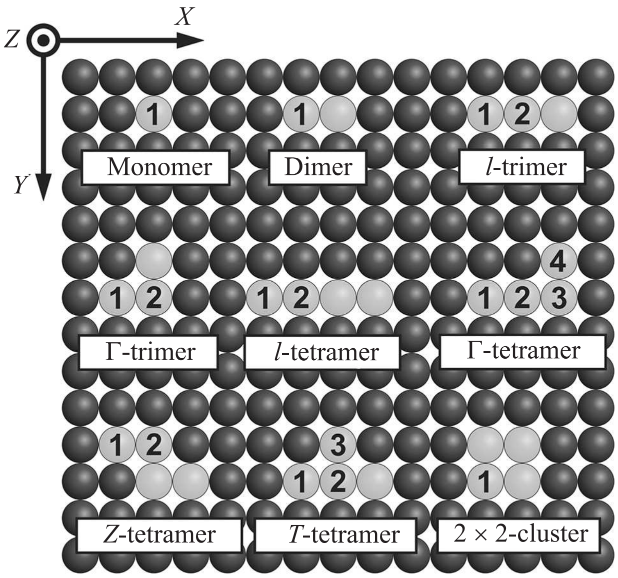
В рамках теории функционала электронной плотности вычислены энергии магнитной анизотропии, а также спиновые и орбитальные магнитные моменты атомов, входящих в простейшие наноструктуры, формирующиеся в результате самоорганизации в первом слое поверхности Cu(100). Показана критическая роль релаксации поверхности при вычислении энергии магнитной анизотропии, приводящая для нанокластеров из атомов железа к повороту оси легкого намагничивания.

DOI: 10.7868/S0370274X14110071

В связи с быстрым развитием нанотехнологий в последние два десятилетия повышенное внимание исследователей приковано к созданию и исследованию новых магнитных материалов. При напылении небольшого количества железа и кобальта на поверхность меди было обнаружено, что рост тонких пленок существенно отличается от послойного [1, 2]. При этом формирующиеся на поверхности тонкие пленки и кластеры обладают необычными магнитными свойствами [3, 4]. Большое внимание было уделено исследованию нанопроводов и погруженных кластеров, содержащих атомы кобальта [5–7] и железа [8–10].

В последнее время появляется интерес к созданию и исследованию магнитных наноструктур в первом слое поверхности парамагнитной подложки, поскольку погруженные наноструктуры обладают большей стабильностью, чем наноструктуры на поверхности. Экспериментальные [11] и теоретические [12, 13] исследования показали, что диффузия погруженных атомов Co в первом слое поверхности Cu(100) приводит к формированию связанных наноструктур. Аналогичных результатов можно ожидать и в случае диффузии погруженных атомов Fe [14]. Магнитные свойства погруженных атомов Co и некоторых кластеров (Co_4, Co_5, Co_9) в первом слое поверхности Cu(100) были исследованы методом Корринги–Кона–Ростокера (ККР) [15]. Магнитные свойства линейных цепочек из атомов Fe, погруженных в первый слой поверхности меди, также исследовались методом ККР [16] без учета релаксации поверхности. Однако систематического исследования магнитных свойств всех формирующихся в результате самоорганизации наноструктур с учетом релаксации поверхности до сих пор не проводилось.

В данной работе представлено систематическое исследование магнитных свойств всех возможных простейших связанных наноструктур из атомов Co и Fe, погруженных в первый слой поверхности Cu(100) (см. рисунок).



Схематическое изображение простейших наноструктур, погруженных в первый слой поверхности (100). Темные и светлые шарики обозначают атомы меди и примеси (Co или Fe) соответственно

Магнитные свойства погруженных наноструктур были исследованы в рамках теории функционала электронной плотности, реализованной в программном пакете Vienna *Ab-initio* Simulation Package (VASP) [17]. При вычислениях мы использовали при-

[1]e-mail: kolesnikov@physics.msu.ru

Таблица 1

Средние значения ЭМА (в мэВ/атом) для погруженных малых кластеров в первом поверхностном слое Cu(100) [*)]

Конфигурация	$\Delta E_{\mathrm{Fe}}(X,Z)$	$\Delta E_{\mathrm{Fe}}(Y,Z)$	$\Delta E_{\mathrm{Co}}(X,Z)$	$\Delta E_{\mathrm{Co}}(Y,Z)$
Адатом	−0.11	−0.11	−2.01	−2.01
Димер	0.14	0.10	−1.71	−1.11
l-тример	0.06	0.04	−1.59	−0.94
Г-тример	0.03	0.03	−0.96	−0.96
l-тетрамер	0.05	0.03	−1.68	−1.09
Z-тетрамер	0.03	0.02	−1.02	−0.97
Г-тетрамер	0.04	0.03	−1.45	−1.25
T-тетрамер	0.04	0.03	−1.28	−1.03
2×2-кластер	0.02	0.02	−0.36	−0.36

[*)] Оси намагничивания и геометрия малых кластеров показаны на рисунке.

ближение обобщенных градиентов [18, 19] и PAW-потенциалы (Projector Augmented-Wave) [20, 21]. Поверхность меди была смоделирована в виде периодически повторяющихся слоев, состоящих из шести атомных плоскостей. Горизонтальные размеры модельной ячейки были выбраны равными 6×4 атомов для исследования l-тетрамера (см. рисунок) и 5×5 атомов для остальных наноструктур. Аналогичная методика использовалась для вычисления магнитной анизотропии атомов Co и Fe на поверхностях Rh(111) и Pt(111) [22, 23]. Положения атомов в трех верхних атомных плоскостях оптимизировались с помощью реализованной в VASP молекулярной динамики. Силы, действующие на атомы, вычислялись в скалярно-релятивистском приближении. Оптимизация проводилась до тех пор, пока силы не становились меньше 0.01 эВ/Å. Вычисленные таким образом координаты атомов и электронная плотность основного состояния использовались для расчета магнитных моментов и энергии магнитной анизотропии (ЭМА). При этом учитывалось и спин-орбитальное взаимодействие. При вычислении полной энергии системы проводилось интегрирование в импульсном пространстве по сетке k-точек $5\times 5\times 1$, сгенерированной по схеме [24].

Энергия магнитной анизотропии $\Delta E(I,Z)$ (где $I = X, Y$) вычислялась как разность полных энергий всех атомов в расчетной ячейке в случае, когда магнитные моменты атомов примеси (Fe, Co) направлены по осям I и Z. Направление координатных осей и исследуемые наноструктуры изображены на рисунке. Положительное значение ЭМА $\Delta E(I,Z)$ означает, что намагничивание атомов примеси вдоль оси Z является энергетически более выгодным, а отрицательное – что более предпочтительной является ось I. Средние значения ЭМА для погруженных кластеров в первом поверхностном слое Cu(100) приведены в табл. 1. Как следует из таблицы, некомпактные наноструктуры имеют бо́льшую ЭМА, чем компактные. Особенно хорошо это прослеживается на примере l-тетрамера и 2×2-кластера. Это связано с тем, что взаимодействие между атомами примеси (Co–Co или Fe–Fe) уменьшает ЭМА отдельных атомов. В результате крайние атомы, имеющие меньшее число ближайших соседей, дают больший вклад в среднюю ЭМА, чем средние атомы. Средняя ЭМА для наноструктур из атомов кобальта оказывается существенно большей, чем ЭМА для аналогичных наноструктур из атомов железа. Кроме того, эти наноструктуры обладают различным направлением осей легкого намагничивания. Если оси легкого намагничивания всех представленных в табл. 1 кластеров кобальта лежат в плоскости поверхности (100), то оси легкого намагничивания всех погруженных наноструктур (за исключением адатома) из атомов железа перпендикулярны поверхности.

Сравнивая вычисленные ЭМА с полученными ранее результатами [15, 16], следует особо отметить роль релаксации поверхности меди. Найденные нами средние ЭМА для адатома, 2×2-кластера и T-тетрамера кобальта хорошо (в пределах 20 %) согласуются с ЭМА, полученными в работе [15] для адатома, 2×2-кластера и кластера Co_5 (T-тетрамер с одним дополнительным атомом) соответственно. Однако если пренебречь эффектом релаксации поверхности и выполнить расчет ЭМА, считая, что атомы находятся в узлах идеальной кристаллической решетки меди, то ЭМА может увеличиться более чем в два раза [15]. К еще более существенным отличиям приводит учет релаксации при вычислении ЭМА для наноструктур из атомов железа. Так, в работе [16] без учета релаксации поверхности было получено, что ось легкого намагничивания линейных цепочек, погруженных в первый слой поверхности Cu(100), лежит в плоскости поверхности перпендикулярно цепочкам. Этот результат явно противоречит нашим данным (см. табл. 1), согласно которым ось легкого намагничивания перпендикулярна поверхности меди. Чтобы убедиться в том, что данное расхождение результатов связано именно с эффектом релаксации поверхности, мы вычислили ЭМА для линейного тримера без учета релаксации. Полученные значения $\Delta E_{\mathrm{Fe}}(X,Z) = 0.09$ эВ и $\Delta E_{\mathrm{Fe}}(Y,Z) = -0.03$ эВ качественно согласуются с результатами, приведенными в работе [16].

Обсудим теперь спиновые и орбитальные магнитные моменты атомов примеси, представленные в табл. 2 и 3. Спиновый магнитный момент атомов железа примерно в полтора раза больше, чем у атомов кобальта. При этом спиновые моменты атомов связанных наноструктур оказываются несколько больше, чем у адатомов. Увеличение спинового магнитного момента связанных наноструктур происходит вследствие уширения плотности d-состояний из-за взаимодействия атомов примеси друг с другом [15]. Значения спиновых магнитных моментов в отличие от ЭМА слабо меняются при релаксации поверхности. Поэтому приведенные в табл. 2 и 3 значения находятся в хорошем согласии с результатами, представленными в работах как [15], так и [16]. Анизотропия спинового магнитного момента погруженных атомов Fe и Co пренебрежимо мала.

В отличие от спинового магнитного момента анизотропия орбитального магнитного момента достаточно велика (см. табл. 2 и 3). Последнее связано с тем, что для переходных металлов с d-подоболочкой, заполненной больше чем наполовину, проекция орбитального момента на ось легкого намагничивания, как правило, оказывается максимальной [25]. Так же как и ЭМА, орбитальный магнитный момент атомов примеси уменьшается за счет их взаимодействия друг с другом. Наконец, отметим, что учет релаксации поверхности приводит к существенному уменьшению орбитальных магнитных моментов погруженных атомов кобальта [15]. Аналогичное уменьшение магнитных моментов обнаружено нами и для погруженных атомов железа. Чтобы продемонстрировать этот эффект, в табл. 2 приведены значения магнитных моментов, вычисленные без релаксации поверхности, для погруженных атомов железа, составляющих линейный тример.

Итак, мы провели систематическое исследование магнитных свойств наноструктур, формирующихся на начальной стадии самоорганизации наноструктур из атомов железа и кобальта в первом слое поверхности Cu(100) [13, 14]. У погруженных атомов кобальта ЭМА оказалась на 1–2 порядка больше, чем у атомов железа, входящих в аналогичные наноструктуры. При этом аналогичные наноструктуры из атомов Fe и Co (за исключением адатомов) имеют разное направление осей легкого намагничивания. Спиновые магнитные моменты погруженных атомов железа примерно в полтора раза больше, чем у атомов кобальта. С другой стороны, орбитальные магнитные моменты атомов кобальта в среднем в несколько раз больше, чем у атомов железа. При этом они обладают ярче выраженной анизотропией. Взаимодействие атомов примеси друг с другом приводит к увеличению спиновых магнитных моментов атомов и уменьшению ЭМА и орбитальных магнитных моментов. Необходимо отметить критическую роль релаксации поверхности меди при вычислении ЭМА погруженных наноструктур. В случае наноструктур железа учет релаксации поверхности приводит к повороту оси легкого намагничивания. По мнению авторов, по-

Таблица 2

Максимальные проекции спинового (M) и орбитального (L) магнитных моментов (в магнетонах Бора μ_{B}) атомов Fe, погруженных в первый слой поверхности Cu(100), на ось намагничивания*)

Конфигурация	Атом	M	L_X	L_Y	L_Z
Адатом	1	2.73	0.24	0.24	0.22
Димер	1	2.84	0.09	0.10	0.10
l-тример	1	2.91	0.12	0.11	0.11
	1*	2.94	0.13	0.19	0.17
	2	2.87	0.08	0.09	0.08
	2*	2.90	0.09	0.11	0.10
Г-тример	1	2.90	0.10	0.11	0.12
	2	2.73	0.09	0.09	0.12
l-тетрамер	1	2.91	0.12	0.11	0.11
	2	2.87	0.09	0.08	0.08
Z-тетрамер	1	2.93	0.09	0.10	0.13
	2	2.97	0.08	0.09	0.12
Г-тетрамер	1	2.90	0.12	0.13	0.11
	2	2.88	0.08	0.10	0.13
	3	2.74	0.09	0.10	0.13
	4	2.91	0.10	0.11	0.12
T-тетрамер	1	2.89	0.10	0.09	0.11
	2	2.96	0.08	0.10	0.12
	3	2.89	0.10	0.09	0.11
2×2-кластер	1	2.80	0.10	0.10	0.10

*) Направление оси намагничивания совпадает с одной из осей X, Y, Z декартовой системы координат, показанной на рисунке. Звездочкой отмечены атомы, магнитные моменты которых были вычислены без учета релаксации поверхности.

Таблица 3

Максимальные проекции спинового (M) и орбитального (L) магнитных моментов (в магнетонах Бора μ_B) атомов Co, погруженных в первый слой поверхности Cu(100), на ось намагничивания*)

Конфигурация	Атом	M	L_X	L_Y	L_Z
Адатом	1	1.71	0.65	0.65	0.55
Димер	1	1.77	0.38	0.24	0.19
l-тример	1	1.75	0.40	0.23	0.20
	2	1.76	0.16	0.11	0.12
Г-тример	1	1.80	0.36	0.26	0.20
	2	1.84	0.20	0.20	0.13
l-тетрамер	1	1.75	0.42	0.23	0.19
	2	1.76	0.18	0.09	0.10
Z-тетрамер	1	1.76	0.36	0.21	0.20
	2	1.82	0.19	0.12	0.14
Г-тетрамер	1	1.76	0.44	0.23	0.18
	2	1.77	0.18	0.10	0.12
	3	1.81	0.21	0.21	0.14
	4	1.79	0.26	0.39	0.19
T-тетрамер	1	1.77	0.37	0.21	0.18
	2	1.84	0.17	0.16	0.12
	3	1.79	0.22	0.37	0.20
2×2-кластер	1	1.81	0.24	0.24	0.19

*)Направление оси намагничивания совпадает с одной из осей X, Y, Z декартовой системы координат, показанной на рисунке.

лученные в данной работе результаты в сочетании с представленным в [13, 14] исследованием самоорганизации погруженных наноструктур открывают новые перспективы для создания новых магнитных материалов.

При выполнении работы были использованы вычислительные ресурсы Научно-исследовательского вычислительного центра Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (НИВЦ МГУ).

1. J. Giergiel, J. Shen, J. Woltersdorf, A. Kirilyuk, and J. Kirschner, Phys. Rev. B **52**, 8528 (1995).
2. U. Ramsperger, A. Vaterlaus, P. Pfäffli, U. Maier, and D. Pescia, Phys. Rev. B **53**, 8001 (1996).
3. S. Hope, E. Gu, M. Tselepi, M. E. Buckley, and J. A. C. Bland, Phys. Rev. B **57**, 7454 (1998).
4. M. Straub, R. Vollmer, and J. Kirschner, Phys. Rev. Lett. **77**, 743 (1996).
5. D. Serrate, P. Ferriani, Y. Yoshida, S.-W. Hla, M. Menzel, K. von Bergmann, S. Heinze, A. Kubetzka, and R. Wiesendanger, Nat. Nanotechnol. **5**, 350 (2010).
6. S. Pick, P. A. Ignatiev, A. L. Klavsyuk, W. Hergert, V. S. Stepanyuk, and P. Bruno, J. Phys.: Cond. Matter **19**, 446001 (2007).
7. K. M. Tsysar, D. I. Bazhanov, E. M. Smelova, and A. M. Saletsky, Appl. Phys. Lett. **101**, 043108 (2012).
8. T. Balashov, T. Schuh, A. F. Takács, A. Ernst, S. Ostanin, J. Henk, I. Mertig, P. Bruno, T. Miyamachi, S. Suga, and W. Wulfhekel, Phys. Rev. Lett. **102**, 257203 (2009).
9. P. A. Ignatiev, V. S. Stepanyuk, A. L. Klavsyuk, W. Hergert, and P. Bruno, Phys. Rev. B **75**, 155428 (2007).
10. К. М. Цысарь, Е. М. Смелова, Д. И. Бажанов, А. М. Салецкий, Письма в ЖЭТФ **94**, 246 (2011).
11. O. Kurnosikov, J. T. Kohlhepp, and W. J. M. de Jonge, Europhys. Lett. **64**, 77 (2003).
12. S. V. Kolesnikov, A. L. Klavsyuk, and A. M. Saletsky, Phys. Rev. B **79**, 115433 (2009).
13. S. V. Kolesnikov, A. L. Klavsyuk, and A. M. Saletsky, Eur. Phys. J. B **86**, 399 (2013).
14. С. В. Колесников, Письма в ЖЭТФ **99**, 329 (2014).
15. S. Pick, V. S. Stepanyuk, A. L. Klavsyuk, L. Niebergall, W. Hergert, J. Kirschner, and P. Bruno, Phys. Rev. B **70**, 224419 (2004).
16. B. Lazarovits, L. Szunyogh, P. Weinberger, and B. Újfalussy, Phys. Rev. B **68**, 024433 (2003).
17. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **48**, 13115 (1993).
18. Y. Wang and J. P. Perdew, Phys. Rev. B **44**, 13298 (1991).
19. J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
20. P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
21. G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
22. P. Błoński, A. Lehnert, S. Dennler, S. Rusponi, M. Etzkorn, G. Moulas, P. Bencok, P. Gambargella, H. Brune, and J. Hafner, Phys. Rev. B **81**, 104426 (2010).
23. A. Lehnert, S. Dennler, P. Błoński, S. Rusponi, M. Etzkorn, G. Moulas, P. Bencok, P. Gambargella, H. Brune, and J. Hafner, Phys. Rev. B **82**, 094409 (2010).
24. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
25. P. Bruno, Phys. Rev. B **39**, 865 (1989).