Письма в ЖЭТФ, том 103, вып. 9, с. 673 – 678 © 2016 г. 10 мая

Магнитные характеристики AU–MN нанопроводов[1)]

И. И. Ситников[2)], *К. М. Цысарь, Е. М. Смелова, А. М. Салецкий*

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

Поступила в редакцию 15 марта 2016 г.

После переработки 1 апреля 2016 г.

В работе проведено теоретическое исследование из первых принципов квантовых свойств Au–Mn нанопроводов. Обнаружено появление магнитных свойств Au–Mn нанопроводов, состоящих из немагнитных элементов. В работе обнаружено появление магнитных моментов у атомов марганца $\sim 4.3\mu_B$ значительной величины, при том, что в кристаллическом состоянии марганец является парамагнетиком. Исследование электронной структуры нанопровода показало, что формирование сложной структуры гибридных орбиталей поддерживает существование магнитных моментов у атомов марганца в биметаллическом нанопроводе. Кроме того, в работе обнаружена стабилизация антиферромагнитного решения в Au–Mn нанопроводах посредством формирования косвенного обменного взаимодействия между атомами марганца в нанопроводе.

DOI: 10.7868/S0370274X16090083

Основной целью данной работы стало исследование магнитных свойств бикомпонентных Au–Mn нанопроводов. Хорошо известно, что марганец в кристаллическом состоянии является парамагнитным материалом, однако, недавнее исследование Оскара Цеспедиса 2015 г. [1] доказало возможность стабилизации ферромагнитного решения в слоистых структурах тонких марганцевых пленок, взаимодействующих с диамагнитным слоем фуллерена. Стабилизация ферромагнитного состояния марганца объясняется изменением электронной структуры системы, однако, намагниченность марганца, полученная в работе О. Цеспедиса, составляет только 3 % от намагниченности железа. Кроме того, необычные магнитные свойства были обнаружены у объемных сплавов с марганцем: Pd–Mn, Pt–Mn, Cu–Mn. Данные системы являются спиновыми стеклами с гигантским магнитным моментом в них. Особым свойством данных систем является зависимость гигантского магнитного момента от особенностей электронного строения системы [2–5]. Кроме того, в некоторых теоретических работах предлагается объяснение гигантской намагниченности в спиновых стеклах с марганцем зависимостью от ближнего атомного окружения в структуре спинового стекла [6]. В системах низкой размерности (нанопровода, наноконтакты, нанокластеры) сплавление элементов может привести к возникновению ряда еще более необычных магнитных свойств [7–11]. К примеру, в одномерных структурах типа X–Fe возникают фазовые переходы второго рода из антиферромагнитного (AFM) в ферромагнитное (FM) состояние при изменении геометрии провода [7–9], в биметаллических нанопроводах Au–Co возникает гигантская магнитная анизотропия [10–12]. В экспериментальной работе Эгле и др. было обнаружено появление в Au–Co наноконтакте "гигантского магнитного сопротивления" и зависимость проводимости контакта от направления внешнего магнитного поля. Возможность сплавления двух компонентов в одномерном нанопроводе впервые в мире была обнаружена в экспериментальной работе Беттини на примере атомного наноконтакта из атомов золота и серебра [13]. В их работе было показано, что даже при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении смешанный Au–Ag провод обладает большей прочностью в сравнении с однокомпонетными нанопроводами соответствующих элементов.

В настоящей работе проведено подробное исследование квантовых магнитных свойств бикомпонентных Au-Mn нанопроводов, их зависимости от атомной структуры и геометрии нанопровода. Выбор данной системы для проведения теоретического исследования квантовых магнитных свойств связан с поиском высокопрочных устойчивых к внедрению внешних примесей и воздействию температуры и упругих напряжений одномерных структур [13], обладающих магнитными квантовыми свойствами [10–12]. Наличие в составе нанопровода атомов золота долж-

[1)] См. дополнительные материалы к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ac.ru.

[2)] e-mail: smelova_k_m@mail.ru

но привести к значительному снижению реакционной способности и повышению прочности структуры провода в целом [10, 12, 13], присутствие атомов марганца может привести к появлению у одномерного биметаллического провода необычных магнитных свойств [2–6].

Теоретическое исследование квантовых свойств и свойств атомной структуры одномерных биметаллических нанопроводов проводится при помощи первопринципного кода VASp, основанного на теории функционала электронной плотности. В программе Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [14, 15] реализована схема самосогласованного решения системы уравнений Кона–Шэма в базисе плоских волн для определения равновесной электронной плотности системы [23]. Для точного вычисления энергии проводится интегрирование в обратном пространстве по специальной сетке k-точек $1 \times 1 \times 7$, построенной по схеме, предложенной Монкхорстом и Паком [16]. Интегрирование по зоне Бриллюэна было выполнено с помощью метода тетраэдров с коррекцией Блехла [17, 18]. После решения системы уравнений Кона–Шэма – нахождения всех одночастичных собственных функций основного состояния и вычисления полной энергии системы, вычисляются силы, действующие на атомы по теореме Гельмана–Фейнмана [19]. Все представленные в работе вычисления выполнены с использованием приближения обобщенных градиентов [17] для потенциала обменно-корреляционного взаимодействия и PAW (Projector Augmented-Wave)-потенциалов [18].

Смешанный Au–Mn нанопровод моделировался в работе методом построения периодических суперячеек с граничными условиями Борна–Кармана цепочкой из четырех атомов: двух атомов Au и двух атомов Mn, расположенных вдоль оси z (рис. 1). Для исключения взаимодействия провода со своим образом при трансляции по всему пространству размер ячейки в направлениях x и y выбирался > 10 Å. В работе проведена серия расчетов по растяжению и сжатию равномерно смешанных Au–Mn нанопроводов, которая моделирует процессы, происходящие в атомной структуре провода при его формировании методом контролируемого разрыва контакта [12, 19] или с помощью сканирующего туннельного микроскопа [20].

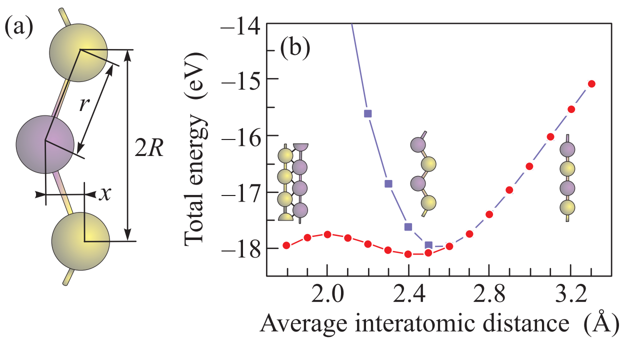

Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – Модель Au–Mn нанопровода. (b) – Зависимость полной энергии антиферромагнитного Au–Mn нанопровода от среднего межатомного расстояния

Для оценки магнитных свойств нанопровода в работе используется критерий Стонера существования ферромагнетизма [23]:

$$IN^0(\varepsilon_{\rm F}) > 1.$$

Стабильность магнитного решения зависит от перекрытия между двумя спиновыми энергетическими зонами, т.е. от величины смещения Δ спинового расщепления плотности состояний $N^0(\varepsilon)$ на уровне Ферми. В теории Стонера величина смещения определяется величиной обменного интеграла I, которая в свою очередь определяется из первопринципных вычислений в рамках теории функционала электронной плотности. В соответствии с критерием Стонера магнитное решение может оказаться стабильным для систем с значительной величиной немагнитной плотности состояний на уровне Ферми. Если антиферромагнитная восприимчивость больше ферромагнитной, выражение $\chi_{\rm AFM} - \chi_{\rm FM}$ меняет знак, в системе реализуется антиферромагнитное состояние. Магнитный момент в свою очередь может быть вычислен как разница между спиновыми плотностями состояний (ПС) на уровне Ферми.

В работе было проведено многоуровневое теоретическое исследование атомной структуры и квантовых магнитных свойств одномерных Au–Mn проводов. В первой части статьи представлены результаты исследования атомной структуры и геометрии биметаллических Au–Mn нанопроводов. На рис. 1a представлена модель нанопровода, используемая в расчетах. Исследование атомной структуры показало, что формирование димеров из атомов одного сорта приводит к уменьшению устойчивости нанопровода и его раннему разрушению под действием упругих деформаций "растяжения–сжатия". Поэтому в настоящей работе проведено исследование равномерно смешанных биметаллических нанопроводов с последовательным чередованием атомов разных сортов. Для удобства представления результатов в статье были введены следующие обозначения (рис. 1a): R – среднее межатомное расстояние, x – отклонение атомов Au от оси провода (считается, что атомы Mn находятся на оси z), r – расстояние между атомами. Исследование атомной структуры проводов Au–Mn показало наличие в них двух конфигурационных переходов при сжатии–растяжении провода. На рис. 1b приведена зависимость полной энергии Au–Mn нанопровода от среднего межатомного расстояния R для идеальной линейной геометрии провода (черная линия) и для релаксированной структуры нанопровода (красная линия). Как видно из графика полной энергии системы, растянутые нанопровода в области межатомных расстояний (2.6–3.2 Å) являются линейными с последовательным чередованием атомов двух сортов в нанопроводе. При сжатии провода до среднего межатомного расстояния 2.6 Å полная энергия идеальной линейной конфигурации становится меньше энергии релаксированной структуры нанопровода. Изучение геометрии провода после релаксации атомной структуры показало, что провод при сжатии до 2.6 Å переходит в конфигурацию "зиг-заг", что согласуется с результатами ряда теоретических и экспериментальных работ [8, 12]. Сильное сжатие провода до расстояния 2.2 Å приводит к появлению локального максимума на графике полной энергии для релаксированной структуры нанопровода (красная линия, рис. 1b), что свидетельствует о наличии в нем второго структурного перехода. Изучение геометрии сильно сжатого провода показало, что он переходит в систему двух однокомпонентных нанопроводов из атомов золота и марганца.

Для анализа устойчивости Au–Mn нанопровода в работе была рассчитана энергия связи в цепи нанопровода:

$$E_{\mathrm{coh}} = \frac{E_0 - 2E_{\mathrm{Au}} - 2E_{\mathrm{Mn}}}{4},$$

где E_0 – полная энергия нанопровода, E_{Au} и E_{Mn} – энергии свободных атомов Au и Mn соответственно, значения которых также рассчитаны с помощью кода VASP. На рис. 2a представлена зависимость энергии связи атомов нанопровода от среднего межатомного расстояния. Из рис. 2a видно, что максимальная величина энергии связи 4.5 эВ соответствует конфигурации "зиг-заг" нанопровода при среднем межатомном расстоянии 2.4 Å (рис. 2a). Кроме того, энергия связи атомов в нанопроводе превышает на два порядка величину энергии теплового движения при комнатных температурах (0.03 эВ) во всей области существования нанопровода. Таким образом, в работе показано, что взаимодействие между атомами в Au–Mn проводе способно обеспечить его существование в области высоких температур. Энергия связи быстро убывает по мере растяжения нанопровода (рис. 2a), что означает уменьшение устойчивости нанопровода при его растяжении, вплоть до разрыва межатомных связей при среднем межатомном расстоянии 3.2 Å.

Исследование магнитных свойств Au–Mn нанопровода показало, что провод является магнитным, хотя чистый марганец в кристаллическом состоянии является парамагнетиком, а золото и вовсе является диамагнитным элементом. В работе исследованы два варианта магнитного упорядочения магнитных моментов атомов марганца в проводе: ферромагнитное упорядочение (FM) и антиферромагнитное (AFM). На рис. 2b представлены зависимости полных энергий для ферромагнитного и антиферромагнитного состояний нанопровода. Из рисунка видно, что полная энергия нанопровода в AFM состоянии больше по абсолютной величине энергии провода в FM состояния во всей области существования нанопровода (2.6–3.2 Å). В работе показано, что в основном состоянии во всей области существования (2.6–3.2 Å) Au–Mn провод является антиферромагнитным. Ферромагнитное упорядочение магнитных моментов атомов марганца является метастабильным состоянием для Au–Mn нанопровода. В работе рассчитана энергия обменного взаимодействия J в нанопроводе [22]:

$$J = -\frac{E_{\mathrm{FM}} - E_{\mathrm{AFM}}}{2}.$$

Расчеты показали, что величина энергии обменного взаимодействия в значительной степени зависит от геометрии провода и величины среднего межатомного расстояния (вставка к рис. 2b). Величина J уменьшается практически на порядок от значения -0.21 эВ в линейном растянутом Au–Mn нанопроводе до -0.05 эВ в сжатом нанопроводе в конфигурации "зиг-заг".

В работе рассчитаны значения локальных магнитных моментов атомов марганца для ферромагнитной и антиферромагнитной конфигураций Au–Mn нанопровода во всей области его существования. На рис. 3 представлена зависимость величины магнитного момента атомов Mn в Au–Mn нанопроводе от среднего межатомного расстояния для FM и AFM конфигураций. Из рис. 3 видно, что во всей области существования нанопровода значения магнитных моментов для антиферромагнитного состояния нанопровода (красная линия) выше соответствующих значений в ферромагнитном состоянии (черная линия). Кроме того, для растянутого линейного нанопровода в ферромагнитном и антиферромагнитном состояниях характерна линейная зависимость величины магнитного момента от среднего межатомного расстояния. Характер зависимости изменяется на параболический при переходе нанопровода в конфи-

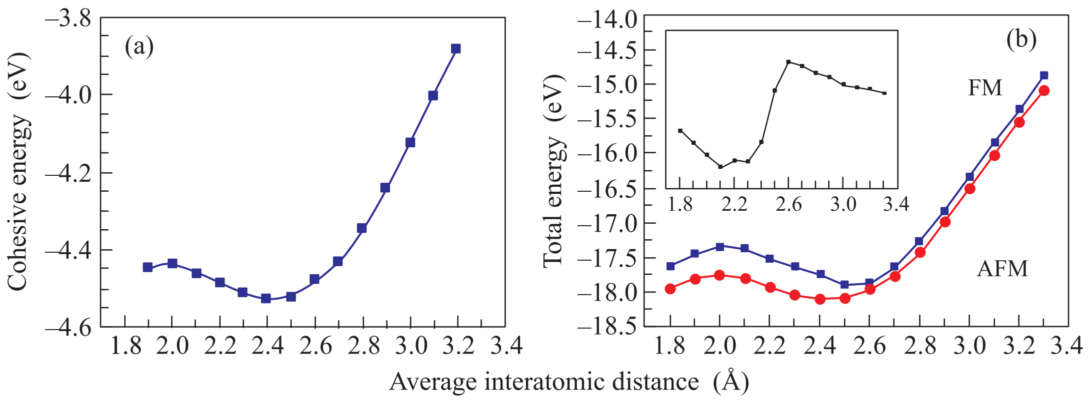

Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – Зависимость энергии связи для антиферромагнитного Au–Mn нанопровода от среднего межатомного расстояния для наиболее выгодной конфигурации. (b) – Зависимость полной энергии ферромагнитного и антиферромагнитного Au–Mn нанопровода от среднего межатомного расстояния, вставка к рисунку b – зависимость разности энергий FM и AFM состояний от среднего межатомного расстояния

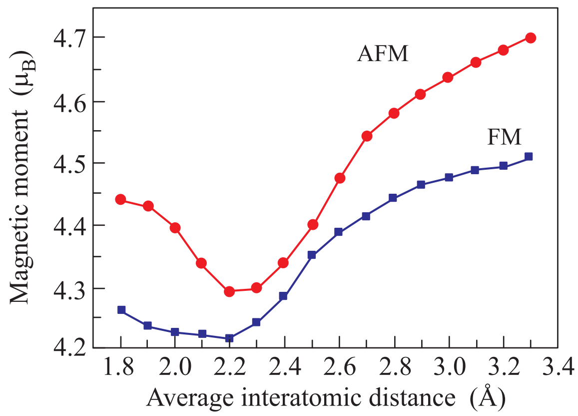

Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимость магнитного момента атомов Mn в ферромагнитном и антиферромагнитном Au–Mn нанопроводе от среднего межатомного расстояния

гурацию "зиг-заг" при сжатии нанопровода. С уменьшением среднего межатомного расстояния происходит резкое падение величины магнитного момента до значений порядка 4.21μ_B для нанопровода в ферромагнитном состоянии и 4.3μ_B для нанопровода в антиферромагнитном состоянии. Следует отметить, что величина магнитного момента атома марганца в биметаллическом Au–Mn нанопроводе значительно превышает величину магнитного момента атомов железа в Pt–Fe и Pd–Fe нанопроводах [7, 8]. Переход нанопровода из конфигурации "зиг-заг" в конфигурацию двух взаимодействующих однокомпонентных нанопроводов приводит к незначительному увеличению величины магнитного момента. Причем данный эффект сильнее выражен для AFM состояния нанопровода.

Для установления причины формирования устойчивого магнитного решения в Au–Mn нанопроводе с антиферромагнитным упорядочением магнитных моментов атомов марганца в работе было проведено исследование электронной структуры провода. Так как в проводе возникает антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов атомов Mn, для большей наглядности и для удобства описания результатов было введено условное обозначение Mn1 и Mn2 для соседних атомов марганца в смешанном нанопроводе Au–Mn и Au1 и Au2 для соседних по цепи атомов золота. На рис. 4 представлена парциальная плотность $(s + d_z^2)$ состояний растянутого линейного (2.8 Å) нанопровода Au–Mn в антиферромагнитном состоянии. Исследование электронной структуры равномерно смешанного нанопровода в антиферромагнитном состоянии Au–Mn показало, что в проводе возникает гибридизация s- и d_z^2-состояний в атомах марганца и атомах золота (рис. 4).

На спин-поляризованной парциальной ПС видно, что в результате перекрытия орбиталей Au и Mn возникают две сложно устроенные гибридные энергетические зоны: первая – образована состояниями со спином вверх атома Au и атома марганца Mn1, вторая – состояниями со спином вниз атомов золота Au и марганца Mn2 (рис. 4). Перекрытие зон приводит к тому, что состояния со спином вверх атома Mn1 оказываются частично незаполненными, так же, как и состояния со спином вниз атома Mn2. Сформированная гибридная зона в проводе обеспечивает косвенное обменное взаимодействие [21] между атомами марганца через состояния атомов золота, которое и приводит к формированию устойчивого антиферромагнитного решения. Атомы золота "перетягивают"

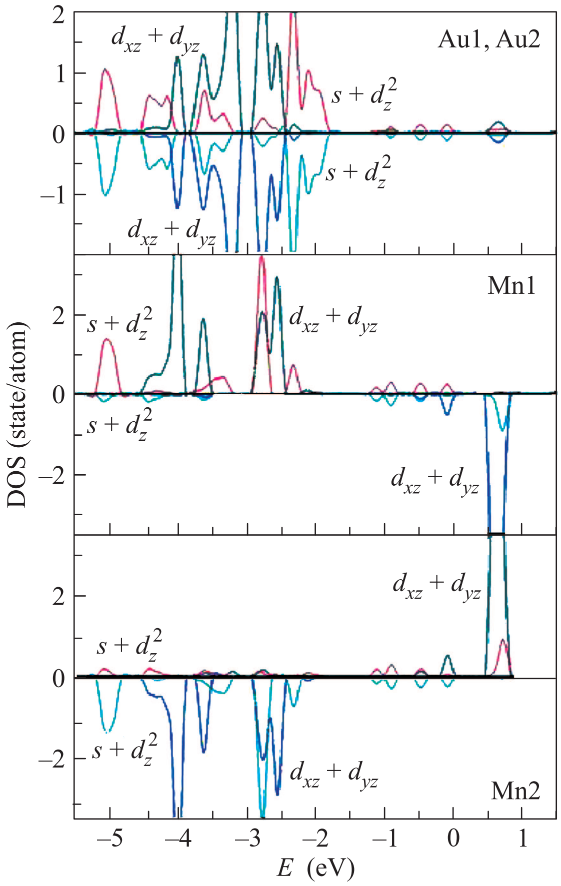

Рис. 4. (Цветной онлайн) Парциальная спин-поляризованная плотность состояний атомов золота и марганца в свободном антиферромагнитном Au–Mn нанопроводе

на свои частично заполненные $(s - d_z^2)$ гибридные орбитали электронную плотность с атомов марганца. Взаимодействие атомов марганца с атомами золота приводит к переходу "лишних" электронов марганца с внешних орбиталей на свободные орбитали атомов золота. В результате у атомов Mn в системе возникают значительные локальные магнитные моменты, при том что марганец является парамагнитным в кристалле.

В сжатом нанопроводе в конфигурации "зиг-заг" возникает дополнительное взаимодействие между атомами марганца (Mn1, Mn2) через состояния атомов золота за счет формирования новой гибридной орбитали $(d_{xz} - d_{yz})$. В формировании связей между атомами марганца (Mn1, Mn2) участвуют уже не только s- и d_z^2-орбитали, но и d_{xz}- и d_{yz}-орбитали, что приводит к возрастанию величины энергии обменного взаимодействия J в сжатом нанопроводе до -0.21 эВ. Гибридная орбиталь $(d_{xz} - d_{yz})$ поддерживает косвенное обменное взаимодействие в системе и усиливает AFM связку спиновых моментов атомов марганца в цепи нанопровода.

В работе обнаружены магнитные свойства в Au–Mn биметаллическом нанопроводе, состоящем из атомов немагнитных элементов. Исследование магнитных свойств Au–Mn нанопровода показало, что во всей области существования провод является антиферромагнитным. Устойчивость антиферромагнитного состояния обусловлена косвенным обменным взаимодействием между атомами в нанопроводе. Косвенное обменное взаимодействие поддерживается формированием сложно устроенных гибридных зон в нанопроводе.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ.

1. F. Al Ma'Mari, T. Moorsom, G. Teobaldi, W. Deacon, T. Prokscha, H. Luetkens, S. Lee, G. E. Sterbinsky, D. A. Arena, D. A. MacLaren, M. Flokstra, M. Ali, M. C. Wheeler, G. Burnell, B. J. Hickey, and O. Cespedes, Nature **524**, 69 (2015).
2. I. A. Mydosh, *Spin Glasses: An Experimental introduction*, Taylor and Francis, London (1993), p. 280.
3. K. Binder and A. P. Yong, Rev. Mod. Phys. **58**(4), 801 (1986).
4. K. H. Fisher and J. A. Hertz, *Spin glasses*, CUP Publ. Cambridge (1991), p. 418.
5. D. P. Yang, W. A. Hines, W. G. Clark, F. L. A. Machado, L. A. Azevedo, B. C. Giessen, and M. X. Quan, J. Mag. Mag. Mat. **109**(1), 1 (1992).
6. В. С. Крапошин, Д. И. Бажанов, П. В. Бочаров, Наука и образование: научное издание МГТУ им. Н.Э. Баумана **3**, 1 (2012).
7. К. М. Цысарь, Е. М. Смелова, Д. И. Бажанов, А. М. Салецкий, Письма в ЖЭТФ **94**(3), 246 (2011).
8. E. M. Smelova, K. M. Tsysar, and A. M. Saletsky, Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 8360 (2014).
9. K. M. Tsysar, D. I. Bazhanov, E. M. Smelova, and A. M. Saletsky, Phys. Stat. Sol. B **251**(4), 871 (2014).
10. K. M. Tsysar, D. I. Bazhanov, E. M. Smelova, and A. M. Saletsky, Appl. Phys. Lett. **101**, (2012).
11. С. В. Колесников, К. М. Цысарь, А. М. Салецкий, Физика твердого тела **57**(8), 1492 (2015).
12. S. Egle, C. Bacca, H.-F. Pernau, M. Hüfner, D. Hinzke, U. Nowak, and E. Scheer, Phys. Rev. B **81**, 134402 (2010).
13. J. Bettini, F. Sato, P. Z. Coura, S. O. Danatas, D. S. Galvao,and D. Ugarte, Nat. Nanotechn. **1**, 182 (2006).
14. G. Kresse and J. Furthmuller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
15. A. Gonis, Theoretical Materials Science: Tracing the Electronic Origins of Materials Behavior in *The Materials Research Society*, Warrendale, PA (2000).

16. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
17. M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).
18. P. Blochl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
19. Rodrigues, J. Bettini, P. C. Silva, and D. Ugarte, Phys. Rev. Lett. **91**, 096801 (2003).
20. T. Matsuda and T. Kizuka, Jpn. J. Appl. Phys. **45**, L1337 (2006).
21. G. A. Sawatzky, W. Geertsman, and C. Haas, J. Magn. Magn. Mater. **3**, 37 (1976).
22. K. M. Tsysar, S. V. Kolesnikov, and A. M. Saletsky, Chin. Phys. B **24**(9), 097302 (2015).
23. См. дополнительные материалы к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ac.ru.