

УДК 539.23

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЬНОЙ АДСОРБЦИИ ПЛЕНКИ ЖЕЛЕЗА НА ПОВЕРХНОСТИ СЕРЕБРА

© 2022 г. М. Ю. Макеев¹, А. С. Макаричева¹, М. В. Мамонова¹, *

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Омский государственный университет имени Ф.М. Достоевского, Омск, Россия

*E-mail: mamonovamv@omsu.ru

Поступила в редакцию 20.09.2021 г.

После доработки 11.10.2021 г.

Принята к публикации 22.10.2021 г.

Исследована заместительная адсорбция в системе Fe/Ag двумя подходами: вариационным методом функционала спиновой плотности с учетом температурных эффектов и первопринципным с применением VASP. Получена зависимость энергии адсорбции и магнитного момента от ориентации грани и доли адатомов в пленке. Выявлено сильное влияние перемешивания и энергетическая выгодность образования “сэндвич” структуры.

DOI: 10.31857/S0367676522020181

ВВЕДЕНИЕ

Исследование ультратонких ферромагнитных пленок значительно расширило представление об особенностях формирования локальных магнитных моментов атомов в межфазной области и поверхностных слоях. Наноразмерные магнитные структуры с эффектами гигантского магнитосопротивления (ГМС) и туннельного магнитосопротивления (ТМС) [1] находят применение в устройствах спинтроники: магниторезистивных сенсорах [2, 3] и спиновых вентилях [4]. В металлических мультислойных структурах величина эффекта гигантского магнитосопротивления существенно зависит от качества межфазных границ раздела. Необходимость учета эффектов перемешивания обусловлена тем, что практическое использование ультратонких магнитных пленок осуществляется при комнатной температуре, при которых данными эффектами пренебрегать уже нельзя. Система Fe/Ag образуется и стабильна при комнатной температуре, но при этом кристаллическая структура и поверхностная энергия объемных материалов железа и серебра сильно отличаются, что приводит к неоднородности структуры пленки и возникновению эффектов замещения [5].

При заместительной адсорбции происходит выталкивание атомами адсорбата приповерхностных атомов субстрата в пленку с их последующим замещением. В первом приповерхностном слое подложки и в пленке образуется бинарная смесь атомов субстрата и адсорбата, которая может быть описана с помощью введения параметра p — доли адатомов в пленке.

Экспериментальные исследования структурных свойств на границе ферромагнитной пленки железа с немагнитным серебром указывают на наличие взаимной диффузии между слоями, приводящей к сильному изменению магнитных свойств [6]. Кроме того, наблюдается изменение магнитной анизотропии при нанесении на пленку железа в структуре Fe/Ag дополнительного слоя серебра [7].

Данная работа посвящена исследованию заместительной адсорбции ферромагнитной монослойной пленки Fe на подложке Ag с применением двух подходов метода функционала спиновой плотности (SDFT): вариационного [8, 9], учитывающего влияние температурного и пространственного распределения намагниченности, и первопринципного, реализованного с использованием программного пакета VASP [10]. Проводились расчеты для поверхностных граней с ориентацией (100), (110) и (111) в отличие от нашей работы [11], в которой исследовалась только самая простая грань (100).

ВАРИАЦИОННЫЙ ПОДХОД

Модельная система представляет собой пленку толщиной $h = pd^a + (1 - p)d^s$, адсорбируемую на полубесконечной металлической плоской поверхности, с областью перемешивания толщиной $l = p'd^a + (1 - p')d^s$, где d^a , d^s — расстояние между плотноупакованными гранями пленки и подложки соответственно, p — относительная доля адато-

мов адсорбата в пленке, p' – относительная доля атомов адсорбата в подложке. В рамках вариационного подхода распределение электронной

плотности задавалось как пробная функция с вариационным параметром β в виде решения линейаризованного уравнения Томаса–Ферми.

$$n(z, \beta) = \begin{cases} n_1[1 - 0.5e^{\beta(z+l)}] + 0.5n_2e^{\beta z}[e^{\beta l} - 1] + 0.5n_3e^{\beta z}[1 - e^{-\beta h}], & z < -l \\ 0.5n_1e^{-\beta(z+l)} + n_2[1 - 0.5e^{\beta z} - 0.5e^{-\beta(z+l)}] + 0.5n_3e^{\beta z}[1 - e^{-\beta h}], & -l < z < 0 \\ 0.5n_1e^{-\beta(z+l)} + 0.5n_2e^{-\beta l}[1 - e^{-\beta l}] + n_3[1 - 0.5e^{-\beta z} - 0.5e^{\beta(z-h)}], & 0 < z < h \\ 0.5n_1e^{-\beta(z+l)} + 0.5n_2e^{-\beta z}[1 - e^{-\beta l}] + 0.5n_3e^{-\beta z}[e^{\beta h} - 1], & z > h \end{cases} \quad (1)$$

Межфазная энергия взаимодействия пленки с полубесконечной подложкой, приходящаяся на единицу площади определялась выражением:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} \{f[n(z, \beta)] - f[n_0(z)]\} dz + \sigma_{ii} + \sigma_{ei}(\beta), \quad (2)$$

где $n_0(z)$ – положительный заряд фона, σ_{ei} – вклад в межфазную энергию от электрон-ионного взаимодействия, полученный путем усреднения по

ионным плоскостям псевдопотенциала Ашкрофта, σ_{ii} – вклад в межфазную энергию от ион-ионного взаимодействия. При этом объемная плотность свободной энергии представляется в виде разложения по градиенту электронной плотности и суммы энтропийных вкладов в свободную энергию, включающих S_{id} температурные изменения в энтропии для электронного газа и S_m эффекты магнитного упорядочения в электронной подсистеме:

$$f[n(z, \beta)] = \omega_0[n(z, \beta)] + \omega_2[n(z, \beta), |\nabla n(z, \beta)|^2] + \omega_4[n(z, \beta), |\nabla n(z, \beta)|^4] - T(S_{id}(z, \beta, T) + S_m(z, \beta, T)), \quad (3)$$

$$S_{id} = \frac{\pi^2}{2} k^2 T \frac{n(z, \beta)}{\epsilon_F}, \quad (4)$$

$$S_m = k \frac{n(z, \beta)}{2} [\ln 4 - (1+m) \ln(1+m) - (1-m) \ln(1-m)], \quad (5)$$

где $m = m(z, \beta, T)$ – относительная намагниченность, пространственная и температурная зависимость которой, определяется не из термодинамического требования минимальности межфазной энергии взаимодействия, а модельно в соотношениях (8)–(9).

Выражения для плотности энергии однородного электронного газа ω_0 и поправок на неоднородность в градиентном разложении, а также

вкладов в межфазную энергию от электрон-ионного и ион-ионного взаимодействия подробно представлены в [8].

Полную электронную плотность можно представить в виде суммы плотности n_+ электронов с проекцией спина “вверх” и плотности n_- электронов с проекцией спина “вниз”:

$$n(z) = n_+(z) + n_-(z), \quad (6)$$

которые выражаются через относительную намагниченность $m(T) = M(T)/M(T=0)$:

$$n_{\pm}(z) = n(z)(1 \pm m(z))/2. \quad (7)$$

Пространственное распределение намагниченности пропорционально электронной плотности магнитного материала:

$$m(z) = \begin{cases} 0.5m_2e^{\beta z}[e^{\beta l} - 1] + 0.5m_3e^{\beta z}[1 - e^{-\beta h}], & z < -l \\ m_2[1 - 0.5e^{\beta z} - 0.5e^{-\beta(z+l)}] + 0.5m_3e^{\beta z}[1 - e^{-\beta h}], & -l < z < 0 \\ 0.5m_2e^{-\beta z}[1 - e^{-\beta l}] + m_3[1 - 0.5e^{-\beta z} - 0.5e^{\beta(z-h)}], & 0 < z < h \\ 0.5m_2e^{-\beta z}[1 - e^{-\beta l}] + 0.5m_3e^{-\beta z}[e^{\beta h} - 1], & z > h \end{cases} \quad (8)$$

где $m_2 = m(T, \theta)p'$ и $m_3 = m(T, \theta)p$.

Так как экспериментальные исследования [12] показывают, что намагниченность ферромагнит-

ных пленок с толщинами меньше 4 монослоев демонстрирует низкоразмерный характер зависимости от температуры. В частности, система

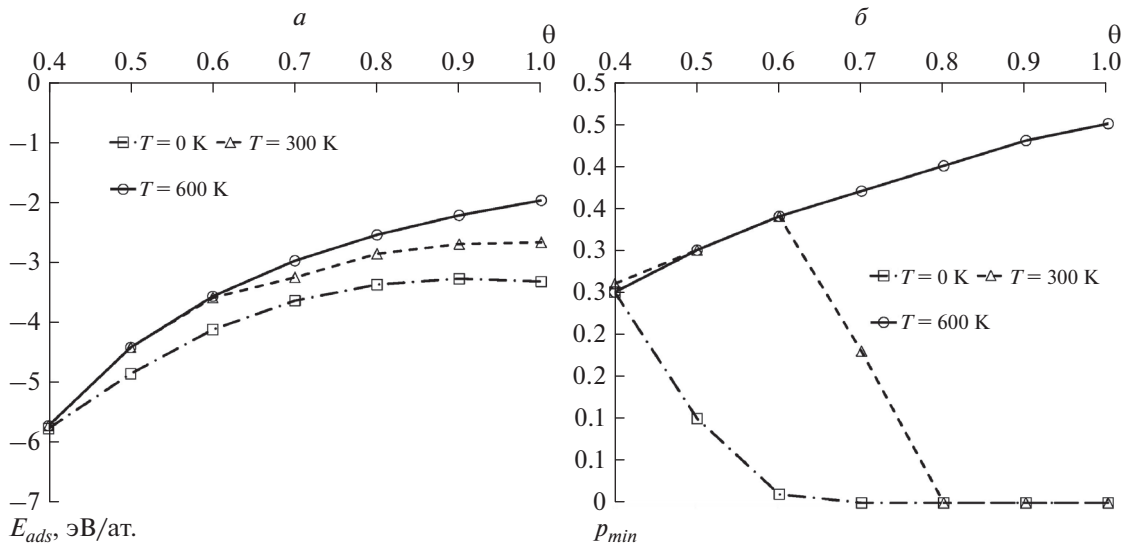


Рис. 1. Зависимость активированной энергии адсорбции (а) и доли адатомов в пленке p (б) от параметра покрытия θ , полученные вариационным методом при различных температурах для ориентации поверхностной грани (100).

Fe/Ag описывается двумерной моделью Изинга, для температурной зависимости намагниченности была выбрана эта модель:

$$m(T, \theta) \approx \left[\frac{T_c(\theta) - T}{T_c(\theta)} \right]^{0.124}, \quad (9)$$

$$T_c(\theta) = \theta T_c^{Fe}(\theta = 1), \quad (10)$$

где $T_c^{Fe}(\theta = 1) = 521$ К, а θ – параметр, характеризующий степень заполнения атомами адсорбата поверхности субстрата:

$$\theta = n_{s_2} / n_{s_1}. \quad (11)$$

Для нахождения энергии адсорбции, как работы, необходимой для удаления частицы с поверхности подложки, взятой с обратным знаком, вычислялось следующее выражение:

$$E_{ads} = \min_{p,p'} \left(\frac{\sigma_{exp}^{sub} + 2\sigma_{exp}^{film} - \min_{\beta} \sigma(\beta, p, p')}{n_s^a(p, p')} \right), \quad (12)$$

где $\sigma_{exp}^{sub} = 2170$ мДж/м² и $\sigma_{exp}^{film} = 1205$ мДж/м² экспериментальные значения поверхностных энергий подложки и пленки, а n_s^a – поверхностная концентрация адатомов, являющееся функцией параметра покрытия θ .

Вариационным методом, при минимизации межфазной энергии по параметрам перемешивания, была посчитана энергия активированной адсорбции системы Fe/Ag в зависимости от параметра покрытия и температуры. Значения параметров, используемых для проведения расчета: $n_{0 Fe} = 0.0504$ ат. ед., $n_{0 Ag} = 0.0175$ ат. ед. – объ-

емные электронные плотности, $Z_{Fe} = 4$, $Z_{Ag} = 2$ – заряды ионов, $r_{c Fe} = 0.95$ ат. ед. и $r_{c Ag} = 1.12$ ат. ед. – радиусы обрезания псевдопотенциала Ашкрофта. Расстояние между ближайшими ионами подложки в плоскостях, параллельных поверхности и межплоскостное расстояние в подложке меняют свои значения в зависимости от ориентации грани подложки. Результаты расчета энергии адсорбции и равновесной доли адатомов для различных ориентаций поверхностной грани приведены на рис. 1–3. Температура выбиралась, чтобы продемонстрировать магнитные состояния: полностью упорядоченное при $T = 0$ К, парамагнитное при $T = 600$ К и промежуточное при $T = 300$ К. Из графиков на рис. 1–3 можно увидеть, что энергия адсорбции растет с увеличением температуры и параметра покрытия. Наименьшие по модулю значения энергии адсорбции принимает для плотноупакованной грани подложки (111), что обусловлено более сильной связью между атомами на поверхности. Для всех граней доля адатомов в пленке $p_{min} < 0.5$, что соответствует сильному перемешиванию, а при температурах $T < 600$ К и параметре покрытия $\theta > 0.8$ наблюдается образование структуры типа “сэндвич” ($p_{min} = 0$).

ПЕРВОПРИНЦИПНЫЙ ПОДХОД

Чтобы проверить полученные выводы другим методом, были проведены расчеты с помощью программного комплекса VASP. Мы использовали метод присоединенных плоских волн (PAW) с псевдопотенциалом в приближении GGA PBE. Направление намагниченности было выбрано вдоль оси z . Размер k -сетки, построенной по ме-

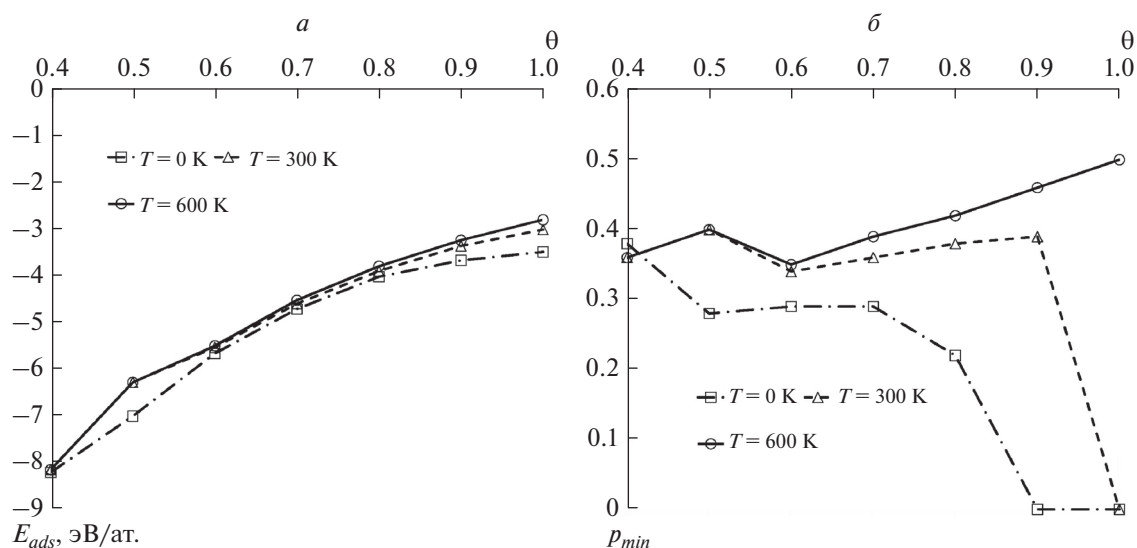


Рис. 2. То же что на рис. 1 для ориентации поверхностной грани (110).

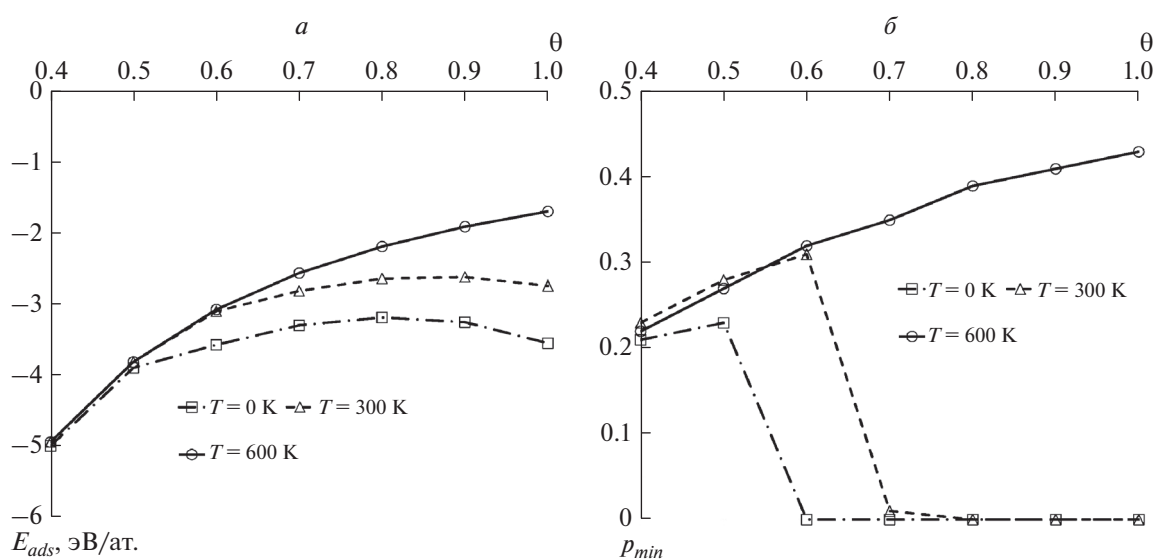


Рис. 3. То же что на рис. 1 для ориентации поверхностной грани (111).

туду Монкхорста–Пака, и энергия обрезания базиса плоских волн были выбраны $12 \times 12 \times 1$ и $E_{cut} = 500$ эВ с толщиной вакуумного слоя 5 \AA . Проводилась полная релаксация с учетом сходимости расчетов по энергии порядка 10^{-5} эВ. Были рассмотрены возможные положения адатомов при используемых ориентациях поверхностной ячейки (в междоузлии – hollow; над атомом подложки – ontop; на линии между атомами – bridge). Результаты расчетов магнитного момента, полной энергии и энергии адсорбции для этих положений для 7-слойной системы (1 атом в слое) с пленкой на

поверхности Fe/Ag/Fe и со структурой типа “сэндвич” Ag/Fe/Ag/Fe/Ag приведены в табл. 1.

Расчеты показали, что для всех граней и положений адатома структура типа “сэндвич” является более энергетически выгодной, но для нее магнитные моменты атомов железа меньше, чем для атомов в пленке на поверхности. А положительные значения энергии адсорбции для непрерывной пленки демонстрируют невозможность ее образования. Наиболее энергетически выгодным положением адатомов как для пленки, так и для “сэндвич” структуры является положение адато-

Таблица 1. Результаты VASP расчетов для систем Ag/Fe/Ag/Fe/Ag и Fe/Ag/Fe

Грань/позиция адатома		Fe/Ag/Fe			Ag/Fe/Ag/Fe/Ag		
		μ , мкБ	E , эВ/ат.	E_{ads} , эВ/ат.	μ , мкБ	E , эВ/ат.	E_{ads} , эВ/ат.
100	Hollow	3.05	-26.35	1.43	2.94	-27.43	-1.08
	Bridge	3.13	-25.56	1.82	3.02	-26.66	-1.13
	Ontop	3.17	-24.96	2.12	3.03	-26.12	-1.17
110	Hollow	3.1	-25.61	1.57	3.02	-26.26	-1.16
	Long-bridge	3.13	-24.50	2.13	3.01	-25.71	-1.20
	Short-bridge	3.27	-18.05	5.35	3.08	-18.82	-1.69
	Ontop	3.25	-23.12	2.82	3.06	-24.76	-1.27
111	Fcc	3.02	-26.76	1.31	2.93	-27.62	-1.06
	Hcp	3.03	-26.39	1.49	2.95	-27.29	-1.09
	Bridge	3.05	-26.69	1.35	2.94	-27.55	-1.07
	Ontop	3.11	-26.04	1.67	3.01	-26.96	-1.11

мов в междоузлии (hollow для граней 100 и 110 и Hcp или Fcc для 111), они и были выбраны в дальнейших расчетах.

Для исследования эффектов поатомного замещения пленки атомами приповерхностного слоя подложки количество атомов в слое увеличили до 4 (20 атомов Ag и 8 атомов Fe).

Проводили замещение атомов Fe атомами серебра по одному от пленки, содержащей все атомы железа на поверхности ($p = 1$) до структуры типа “сэндвич” ($p = 0$). Энергия адсорбции вычислялась по формуле:

$$E_{ads} = \frac{1}{2} \left(\frac{E_{film+sub}}{N_{all}} - \frac{E_{sub}}{N_{sub}} - \frac{2N^{Fe} E_{atom}^{Fe}}{N_{film}} + \frac{2N^{Ag} E_{atom}^{Ag}}{N_{film}} \right), \quad (13)$$

где $E_{film+sub}$ – полная энергия системы; E_{sub} – энергия подложки $E_{sub}(100) = -51.63$ эВ, $E_{sub}(110) = -49.18$ эВ, $E_{sub}(111) = -51.63$ эВ; E^{Fe} – энергия атома железа $E^{Fe} = -1.89$ эВ; E^{Ag} – энергия атома серебра $E^{Ag} = -2.71$ эВ; $N_{all} = 28$ – полное количество атомов в системе; $N_{sub} = 20$ – количество атомов в подложке; $N_{film} = 8$ – количество атомов железа; N^{Fe} и N^{Ag} – количество атомов железа и серебра в пленке изменяли от 0 до 4.

Из данных, представленных в табл. 2, можно увидеть, что полная энергия для ориентаций поверхности (100) и (111) максимальна для пленки на поверхности ($p = 1$), а минимальна для “сэндвич” структуры ($p = 0$). Для грани (110) минимум наблюдается при $p = 0.5$ (равномерное перемещение). Следовательно, для всех ориентаций грани энергетически не выгодно образование непре-

рывной пленки железа на серебре. Таким образом выводы, сделанные при расчетах вариационным методом, значения при $T = 0$ и $\theta = 1$, представленные на рис. 1–3 качественно подтверждаются первопринципными расчетами. Количественное расхождение в значениях энергии адсорбции может быть вызвано как конечной толщиной подложки в VASP расчетах, так и усреднением псевдопотенциала в полубесконечной подложке в вариационном подходе.

Из представленных в табл. 3 рассчитанных значений магнитного момента заметно влияние перемещения на магнитные моменты атомов (для замещенного атома магнитный момент уменьшается на величину от 2 до 5%). Поэтому были проведены дополнительные исследования, влияет ли определенное положение атомов для замещения на характеристики системы.

Результаты расчетов показали, что при долях адатомов $p = 0.25$ и 0.75 смена позиций замещаемых атомов в ячейке не влияет ни на магнитные, ни на энергетические характеристики. В то время как при $p = 0.5$ наблюдается два случая замещения: послыное и в шахматном порядке, приводящие к изменению, как магнитного момента каждого атома (табл. 3), так и полной энергии системы (табл. 2). Для ориентаций поверхности (100) и (111) более энергетически выгодно шахматное замещение, а для грани (110) послыное.

Энергия адсорбции положительна при всех ориентациях поверхности для случая $p = 1$, что демонстрирует невозможность образования непрерывной пленки, а для $p = 0$ (структура типа “сэндвич”) минимальна, что соотносится с данными, полученным вариационным методом. Данные, полученные в результате наших расчетов, согла-

Таблица 2. Результаты VASP расчетов полной энергии E и энергии адсорбции E_{ads} в зависимости от доли адатомов p и ориентации поверхностной грани

p	E_{ads} , эВ/ат.			E , эВ/ат.		
	100	110	111	100	110	111
1	0.34	0.44	0.33	-105.3	-97.3	-106.94
0.75	-0.29	-0.22	-0.28	-108.3	-102.11	-108.87
0.5 (послойная)	-0.89	-0.81	-0.87	-108.0	-102.9	-109.66
0.5 (шахматная)	-0.86	-0.71	-0.88	-109.6	-97.09	-110.28
0.25	-1.47	-1.33	-1.47	-109.1	-99.78	-110.39
0	-2.04	-1.82	-1.97	-109.6	-95.05	-110.65

Таблица 3. Результаты расчетов в VASP магнитных моментов атомов Fe в зависимости от доли адатомов в пленке p и ориентации поверхностной грани

p	100				110				111			
	μ_1 , μ_B	μ_2 , μ_B	μ_3 , μ_B	μ_4 , μ_B	μ_1 , μ_B	μ_2 , μ_B	μ_3 , μ_B	μ_4 , μ_B	μ_1 , μ_B	μ_2 , μ_B	μ_3 , μ_B	μ_4 , μ_B
1	3.05	3.05	3.05	3.05	2.96	2.96	2.96	2.96	3.04	3.04	3.04	3.04
0.75	2.7	2.9	2.9	2.8	2.65	2.74	2.91	2.71	2.80	2.80	2.93	2.87
0.5 (посл.)	2.829	2.829	2.66	2.66	2.66	2.83	2.66	2.83	2.96	2.90	2.96	2.90
0.5 (шахм.)	2.96	2.96	2.81	2.81	2.99	2.99	2.96	2.96	2.85	2.85	2.79	2.79
0.25	2.8	2.9	2.8	2.8	2.79	2.86	2.72	2.84	2.74	2.75	2.74	2.74
0	2.9	2.9	2.9	2.9	3.00	3.00	3.00	3.00	2.95	2.95	2.95	2.95

суются с данными эксперимента [6] и расчетами других авторов [13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты расчеты энергетических и магнитных характеристик для системы Fe/Ag, для случая заместительной адсорбции пленки в рамках первопринципного и вариационного подходов SDFT в зависимости от ориентации поверхностной грани и доли магнитных атомов в пленке.

Результаты расчетов показывают, что с ростом параметра покрытия θ и температуры энергия адсорбции по модулю уменьшается. Для плотноупакованной грани и перемешивание, и энергия адсорбции минимальна для всех рассмотренных систем.

Учет перемешивания в системе Fe/Ag приводит к сильному изменению энергии адсорбции (вплоть до смены знака) и уменьшению намагниченности системы до 10%. Результаты расчетов в рамках двух подходов показали, что при низких температурах энергетически более выгодно образования “сэндвич” структуры, а непрерывная пленка образовываться не будет, что согласуется с данными эксперимента.

Результаты расчетов для долей адатомов $p = 0.25$ и 0.75 показали отсутствие влияния на магнитные

и энергетические характеристики изменения позиций в ячейке замещающих атомов. Для $p = 0.5$ при ориентациях поверхности (100) и (111) более энергетически выгодно шахматное замещение, а для грани (110) послойное.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-32-70189), Минобрнауки РФ (соглашение № 0741-2020-0002) и Совета по грантам Президента РФ (проект МД-2229.2020.2). Были использованы вычислительные ресурсы Центра совместного пользования ДВО РАН (Хабаровск).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лачинов А.А., Карамов Д.Д. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 5. С. 642; Lachinov A.A., Karamov D.D. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 5. P. 530.
2. Freitas P.P., Ferreira R., Cardoso S., Cardoso F. // J. Phys. Cond. Matter. 2007. V. 19. Art. No. 165221.
3. Tumansky S. Thin film magnetoresistive sensors. Bristol: IOP Publishing, 2001.
4. Ennen I., Kappe D., Rempel T. et al. // Sensors. 2016. V. 16. No. 6. Art. No. 904.
5. Прудников В.В., Прудников П.В., Мамонова М.В. Теоретические методы расчета структурных, энергетических и магнитных характеристик систем с межфазным взаимодействием. Омск: Изд-во Омск. гос. ун-та, 2017.

6. *Hahlin A., Andersson C., Hunter Dunn J. et al.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. Art. No. 134423.
7. *Hicken R.J., Gray S.J., Ercole A. et al.* // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. No. 9. Art. No. 5898.
8. *Мамонова М.В., Прудников В.В., Прудникова И.А.* Физика поверхности теоретические модели и экспериментальные методы. М., 2011.
9. *Мамонова М.В., Морозов Н.С., Прудников В.В.* // Физ. мет. и металловед. 2009. Т. 107. № 5. С. 451.
10. *Kresse P.G., Furthmuller J.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. Art. No. 11169.
11. *Мамонова М.В., Прудников В.В., Макаричева А.С.* // Вестн. Омск ун-та. 2020. Т. 25. № 3. С. 18.
12. *Qiu Z.Q., Pearson J., Bader S.D.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. Art. No. 8797.
13. *Lu S., Hu Q.-M., Punkkinen M.P.J. et al.* // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. Art. No. 224104.

Study of substitutional adsorption of iron film on silver surface

М. Yu. Makeev^a, A. S. Makaricheva^a, M. V. Mamonova^a, *

^a *Dostoevsky Omsk State University, Omsk, 644077 Russia*

**e-mail: mamonovamv@omsu.ru*

The study of substitutional adsorption in the Fe/Ag system was carried out using two approaches: the variational method of the spin density functional theory considering temperature effects and the ab initio method by VASP. The dependence of the adsorption energy and Fe atoms magnetic moment on the orientation of the substrate face and the fraction of adatoms in the film is obtained. The strong influence of mixing and the energetic advantage of the formation of a “sandwich” structure have been revealed.