
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи
УДК 538.9

ЦЫСАРЬ Ксения Михайловна

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ И КВАНТОВЫХ
СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКОНТАКТОВ И НАНОПРОВОДОВ

Специальности: 01.04.07 - физика конденсированного состояния
01.04.11 - физика магнитных явлений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

МОСКВА – 2011

Работа выполнена на кафедре общей физики физического факультета
Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научные руководители: доктор физико-математических наук,
профессор Салецкий Александр Михайлович

кандидат физико-математических наук,
Бажанов Дмитрий Игоревич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Бушуев Владимир Алексеевич

кандидат физико-математических наук,
Книжник Андрей Александрович

Ведущая организация: Центр фотохимии РАН

Защита диссертации состоится “15” июня 2011 года в 15.30 на заседании
Диссертационного Совета Д.501.002.01 по специальностям “Физика
конденсированного состояния” и “Физика магнитных явлений” при
Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу:
119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, МГУ, физический факультет, южная
физическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке физического
факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан “___” мая 2011 года.

Ученый секретарь

Диссертационного Совета Д.501.002.01

кандидат физико-математических наук,

Т.В. Лаптинская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Среди перспективных и инновационных технологий 21 века ведущее место занимают нанoeлектроника и её подраздел – спинтроника, в которой наряду с зарядом частиц для физического представления данных используется спин частиц, что позволяет во много раз увеличить плотность записи и передачи информации. Особый интерес представляют одномерные структуры – наноконтакты (НК) и нанопровода (НП), на основе которых возможно формирование высокоэффективных наносхем с малыми размерами и низким потреблением электроэнергии. Большое внимание уделяется исследованиям металлических НК и НП [1-3], которые могут быть получены даже при комнатных температурах. Переломным моментом в исследовании одномерных структур стало обнаружение в них уникальных физических свойств, таких как низкоразмерный магнетизм, гигантская магнитная анизотропия, баллистическая квантовая проводимость, баллистическое магнетосопротивление, которые могут быть использованы в устройствах нанoeлектроники. Металлические нанопровода и наноконтакты, обладающие магнитными свойствами, могут быть использованы как устройства спинтроники, как своеобразные спиновые фильтры, пропускающие электроны преимущественно одной спиновой поляризации, так как ток в них может быть спин-поляризованным. Активное исследование спин-поляризованного электронного транспорта началось с экспериментального открытия в 2002 году баллистического магнетосопротивления в наноконтактах [4], которое представляет собой взаимосвязь между магнитными и транспортными свойствами наноструктур. Открытие баллистического магнетосопротивления привело к активному изучению возможностей управления спином атомов в наноконтактах и нанопроводах и, как следствие, их транспортными и магнитными свойствами. Так как многие стабильные при комнатных температурах проводящие наноконтакты являются немагнитными и следовательно, непригодными для применения в устройствах спинтроники, возникает новая область исследований – изучение магнитных и транспортных свойств смешанных наноконтактов и нанопроводов. На сегодняшний день уже возможно создание таких структур. Первой успешной экспериментальной работой по формированию одномерных смешанных наноконтактов стала работа Беттини и др. [5], в которой они получили стабильные при комнатной температуре Au-Ag наноконтакты. Для спинтроники наиболее интересным

представляется исследование свойств смешанных НК и НП из атомов переходных и благородных металлов (Au, Pt и др.), обладающих низкой реакционной способностью, и атомов магнитных элементов (Co, Fe, Ni и др.). В результате получившиеся структуры могут обладать уникальными физическими свойствами, такими как гигантская магнитная анизотропия, баллистическое магнетосопротивление, при этом обладая высокой структурной устойчивостью к внешним воздействиям различной природы [6,7]. Однако, в процессе формирования наноконтактов и нанопроводов в их структуру могут встраиваться примесные атомы и молекулы, от которых практически невозможно избавиться даже при проведении экспериментов в условиях ультра высокого вакуума. Взаимодействие с примесями может значительно изменять геометрию и атомную структуру наноконтактов и нанопроводов, что впоследствии приводит к значительному изменению их механических и квантовых свойств [2,3]. В связи с этим изучение взаимодействия НК и НП с примесями различной природы является одной из важных задач в физике низкоразмерных систем. Изучение свойств наноконтактов необходимо не только для фундаментальной физики, но и для практического применения. На сегодняшний день уже опубликован ряд научных работ, в которых сообщается о создании и исследовании свойств первых низкоразмерных устройств наноэлектроники и спинтроники на основе одномерных наноконтактов и нанопроводов. В связи с тем, что экспериментальное получение и исследование одномерных структур на сегодняшний день сопряжено с большими затратами и является трудоемким и ресурсоемким процессом, важным становится теоретическое исследование процессов и особенностей формирования наноконтактов и нанопроводов, а также изучение их физических свойств.

Цели и задачи диссертационной работы

Основной целью данной работы является комплексное исследование атомной и электронной структуры, магнитных и механических свойств металлических одномерных наноструктур - наноконтактов и нанопроводов с использованием первопринципных методов вычислений, установление основных особенностей атомной и электронной структуры наноконтактов и нанопроводов при их формировании и росте с образованием устойчивой химической связи, особенностей изменения их свойств в зависимости от геометрии и химического (элементного) состава, с учетом приложенных напряжений (растяжений или сжатий), наличия дефектов, включая примеси различной природы.

В соответствии с заявленной целью были поставлены следующие задачи:

1. Исследовать особенности межатомного взаимодействия металлических НК и НП на основе ряда $3d-5d$ металлов ($M=Fe, Co, Pd, Au$, и др.), состоящих из одного или нескольких элементов, установить роль каждого элемента в структуре смешанного металлического НК или НП;
2. Установить основные факторы электронного взаимодействия ответственные за образование устойчивой химической связи внутри НК или НП в зависимости от их химического (элементного) состава, геометрии структуры;
3. Исследовать атомную структуру и геометрию одно- и двухкомпонентных (смешанных) наноконтактов и нанопроводов;
4. Выявить характерные изменения атомной и электронной структуры, структурной устойчивости смешанных и однокомпонентных НК и НП в присутствии примесных атомов и молекул или при приложении деформации «сжатия-растяжения»;
5. Изучить магнитные свойства НК и НП, их зависимость от атомной структуры, химического (элементного) состава, приложенных деформаций;
6. Изучить влияние магнитных примесей и примесей легких газов (водород) на стабильность, спиновую поляризацию и квантовые транспортные свойства металлических НК и НП;
7. Исследовать анизотропию магнитных свойств однокомпонентных и смешанных нанопроводов, установить основные механизмы, приводящие к появлению в них «гигантской магнитной анизотропии».

Научная новизна работы

В работе впервые проведены комплексные исследования на основе расчетов из первых принципов атомной структуры и квантовых свойств металлических однокомпонентных и смешанных НК и НП, изучено влияние примесей на их атомную структуру и магнитные свойства, получены следующие новые результаты:

1. Показано, что немагнитный в кристаллическом массиве палладий в одномерных структурах (НК и НП) приобретает магнитные свойства, которые в сильной степени зависят от их геометрии;
2. Установлено, что в присутствии примесей водорода палладиевые наноконтакты и нанопровода теряют свои магнитные свойства;

3. Показано, что атомы и молекулы водорода стабилизируют палладиевый наноконтакт при больших межатомных расстояниях близких к моменту его разрыва, а также увеличивают его прочность;
4. Обнаружен переход из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние в равномерно смешанных Pd-Fe нанопроводах при наложении деформаций «растяжения-сжатия»;
5. Проведено исследование смешанных металлических нанопроводов на примере системы Co/Au и показано, что стабильные смешанные Au-Co нанопровода формируются только при условии равномерного чередования атомов Au и Co в проводе;
6. Впервые обнаружена «гигантская магнитная анизотропия» (~140 мэВ) в равномерно смешанных Au-Co нанопроводах и зависимость анизотропных магнитных свойств от геометрии провода.

Достоверность представленных в диссертационной работе результатов подтверждается проверочными численными экспериментами, а также соответствием результатов экспериментальным данным и теоретическим расчетам.

Практическая ценность

Результаты теоретических исследований свойств атомной и электронной структуры, магнитных и транспортных свойств металлических наноконтактов и нанопроводов, образующихся между электродами, проведенных в работе и установленные механизмы их формирования и роста в зависимости от геометрии и химического состава структуры будут способствовать разработке новых материалов с потенциально важными магнитными, электронными и механическими свойствами. В частности при создании:

- прочных одномерных структур, обладающих необычными управляемыми магнитными свойствами на основе смешанных нанопроводов из атомов благородных (Au) и переходных (Pd) металлов и ферромагнитных элементов (Fe,Co);
- Au-Co нанопроводов с равномерным чередованием атомов золота и кобальта, обладающих высокой стабильностью и устойчивостью к деформациям «растяжения-сжатия»;
- Au-Co одномерных наноструктур (НК и НП) обладающих гигантской магнитной анизотропией с значениями энергии магнитной анизотропии ~140мэВ и состоящих при этом из нескольких атомов;

- прочных Pd-Fe нанопроводов с равномерным чередованием атомов Fe и Pd в них с управляемыми магнитными свойствами, связанными с переходом из ферромагнитного состояния в антиферромагнитное при растяжении провода.

Положения, выносимые на защиту:

1. Возникновение магнитных свойств палладия при переходе от кристаллического массива к структуре нанопроводов и наноконтактов обусловлено изменением межатомного взаимодействия и электронной структуры. Магнитные свойства палладиевых наноконтактов зависят от их атомной структуры и геометрии.
2. Взаимодействие с атомами и молекулами водорода приводит к стабилизации палладиевых наноконтактов при больших межатомных расстояниях, близких к моменту начала разрыва идеального палладиевого наноконтакта.
3. Формирование проводящих «водородных мостиков» возможно только в растянутых палладиевых наноконтактах
4. Исчезновение магнитных свойств у палладиевых наноконтактов и нанопроводов связано с взаимодействием с примесными атомами и молекулами водорода.
5. Образование прочных магнитных одномерных структур с управляемыми магнитными свойствами возможно в результате смещения в проводе атомов переходных (Pd) и благородных (Au) металлов с атомами ферромагнитных (Co, Fe) элементов.
6. В смешанных Pd-Fe нанопроводах деформации «растяжения-сжатия» приводят к изменению обменного взаимодействия в структуре провода, которое сопровождается переходом из ферромагнитного состояния в антиферромагнитное.
7. «Гигантская магнитная анизотропия» обусловлена сильным межатомным взаимодействием в смешанных Au-Co нанопроводах со значениями энергии магнитной анизотропии (МАЭ) ~ 140 мэВ.

Апробация работы

Вошедшие в диссертацию материалы докладывались и обсуждались на VI национальной конференции «РСНЭ НАНО», (Москва, Россия, 12-17 Ноября 2007), на XIV (Москва, Россия, 8-12 Апреля 2007), XV (Москва, Россия, 8-12 Апреля 2008), XVI (Москва, Россия, 8-12 Апреля 2009) и XVII (Москва,

Россия, 8-12 Апреля 2010) Международных конференциях студентов, аспирантов и молодых учёных по фундаментальным наукам "Ломоносов", на международном симпозиуме Moscow international symposium of magnetism "MISM-2008", (Moscow, Russian Federation, 20-25 June 2008), на VII национальной конференции «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии РСНЭ-НБИК-2009» (Москва, Россия 16-21 Ноября 2009), на международном симпозиуме IV Euro-Asian Symposium “Trends in MAGnetism”: Nanospintronics EASTMAG-2010, (Ekaterinburg, Russia, 28 June -2 July 2010), на международной конференции 27-th European Conference on Surface Science (ECOSS-27), (Groningen, Netherlands, 29 August- 3 September, 2010).

Результаты исследований обсуждались на научных семинарах кафедры общей физики физического факультета МГУ.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ-02-01274-а и гранта Фонда Д. Зимина «Династия».

Публикации

По результатам исследований, представленных в диссертации, опубликовано 14 научных работ, список которых приведен в конце автореферата, в том числе 3 статьи в реферируемых журналах из списка, предложенного ВАК.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из общего вводного раздела, трех глав и заключения. В первой главе проводится обзор современного состояний исследований в области физики одномерных структур и сравнение полученных в работе результатов с мировым уровнем. Вторая глава посвящена описанию методики вычислений и модели исследований. В третьей главе представлены все полученные результаты. Список цитируемой литературы включает 124 наименования, общий объем работы составляет 137 страниц текста, включая 60 рисунков и 4 таблицы.

Личный вклад автора

Все изложенные в диссертационной работе оригинальные результаты получены автором лично, либо при его непосредственном участии.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **Введении** обоснована актуальность исследуемой проблемы, описано краткое содержание работы по главам.

В **Первой главе** проведено сопоставление полученных в диссертационной работе результатов с мировым уровнем исследований в области физики одномерных структур, сформулированы цели и задачи работы.

Во **Второй главе** описан метод теоретического исследования квантовых свойств одномерных структур, используемый в работе, а также описана модель и основные параметры вычислений. Исследование было проведено методом первопринципной молекулярной динамики на основе теории функционала электронной плотности. Самосогласованные расчеты из первых принципов являются очень сильным и точным инструментом в решении задачи определения физико-химических свойств наноструктур. Главное достоинство первопринципных методов исследования заключается в использовании фундаментальных знаний, выраженных в строгой математической формулировке без использования различных подгоночных переменных и параметров. По этой причине результаты таких исследований обладают высокой точностью и достоверностью. Для вычислений была использована программа VASP, итерационно решающая самосогласованную систему уравнений Кона-Шэма в базисе плоских волн [8]. В вычислениях использовались приближения локальной плотности (ЛП) и обобщенного градиента (ОГ) для потенциала обменно-корреляционного взаимодействия.

В **Третьей главе** приводятся основные результаты работы и проводится их обсуждение.

В работе проведены теоретические расчеты свойств атомной и электронной структуры Pd наноконтактов методом первопринципной молекулярной динамики, которые моделировались в соответствии с экспериментальной работой Матсуды и Кизуки [1] как трехатомная цепочка палладиевых атомов между двумя Pd электродами (001) (Рис.1). В результате

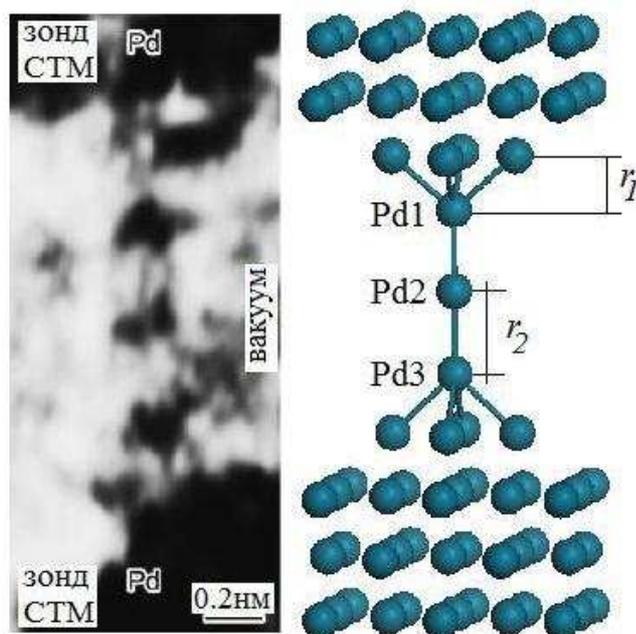


Рис. 1. Модель Pd наноконтакта между палладиевыми электродами.

расчетов было установлено неоднородное распределение длин связи в наноконтакте при релаксации и переход палладиевого НК из линейной конфигурации в конфигурацию «зиг-заг» при сжатии электродов. В результате проведенных расчетов зафиксировано появление локальных магнитных моментов у атомов палладия между двумя палладиевыми электродами: $\sim 0.20 \mu_B$

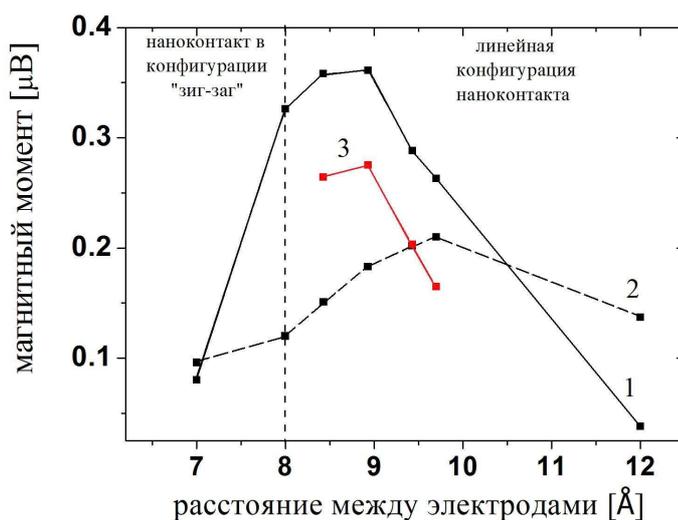


Рис. 2. Зависимости локальных магнитных моментов от расстояния между электродами палладиевого НК для: центрального атома цепи контакта Pd2 (ОГ приближение) (1), крайних атомов Pd1 и Pd3 (ОГ приближение) (2), центрального атома цепи контакта Pd2 (ЛП приближение) (3).

для крайних атомов Pd1 и Pd3 и $\sim 0.35\mu_B$ для центрального атома Pd2 в рамках ОГ приближения и $\sim 0.28\mu_B$ в рамках ЛП приближения. Установлена зависимость величины магнитного момента от расстояния между электродами, геометрии контакта и положения атома в его цепи (Рис. 2). Исследование

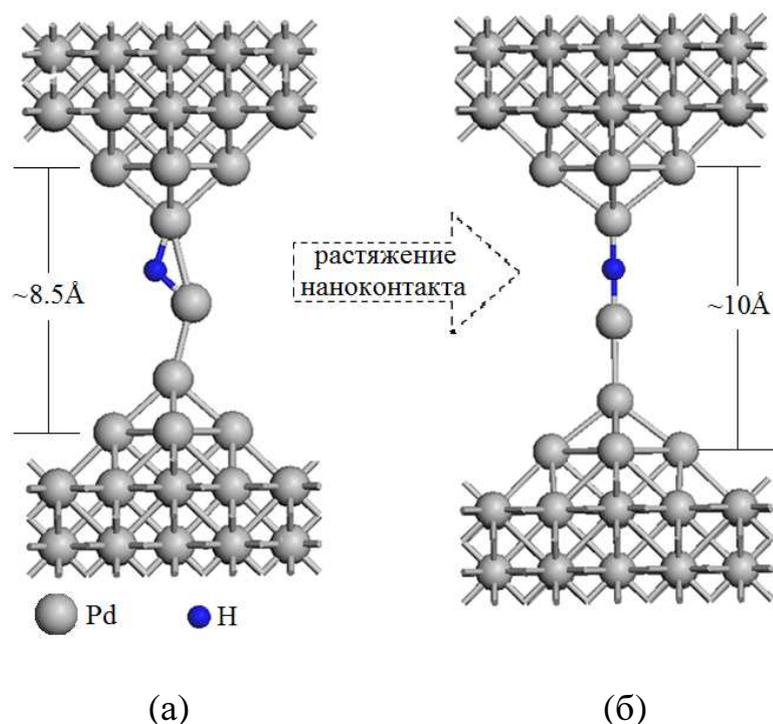


Рис. 3. Положение атомов водорода в цепи Pd НК между двумя (001) поверхностями палладиевых электродов: в сжатом (а) и в растянутом (б) НК.

электронной структуры показало, что появление магнитных свойств обусловлено образованием $s-d_{z^2}$ электронной гибридизации.

В рамках первопринципного подхода проведено теоретическое исследование влияния примесей легких газов (на примере атомарного и молекулярного водорода) на атомную структуру и электронные свойства Pd НК и НП. В качестве примеси выбран водород, так как палладий имеет высокое сродство к водороду и образует с ним гидриды. Расчеты показали, что атомам и молекулам водорода энергетически выгодно встраиваться в структуру палладиевого НП и в цепь палладиевого НК в сравнении с сорбцией водорода в структуру палладиевого электрода, при этом прочность палладиевых проводов и контактов значительно увеличивается. В сжатом НК (расстояние между электродами $< 10\text{Å}$) атом водорода сорбируется сбоку от цепи (см. Рис. 3а), в растянутом – непосредственно в цепь НК (Рис. 3б). В результате сорбции атомарного водорода в палладиевый НП удельная энергия связи на атом

увеличивается более, чем на 0.5эВ по сравнению с идеальным палладиевым НП во всем диапазоне межатомных расстояний, соответствующих области существования НП. При сорбции атомарного водорода в структуру НК удельная энергии связи (в пересчете на атом цепи контакта) увеличивается на ~0.1эВ. Расчеты полной энергии системы показали, что сорбция молекулы в цепь контакта является энергетически выгодной, при этом энергия связи атомов Pd в цепи контакта также значительно повышается. Кроме того обнаружено, что в процессе сорбции молекулы водорода происходит её диссоциация, зависящая от положения молекулы в цепи НК. Показано, что образование проводящих «водородных мостиков» возможно только в сильно растянутых Pd НК с расстоянием между электродами близким к моменту разрыва контакта. В случае сжатия Pd НК молекула водорода сорбируется либо рядом с цепью контакта, либо диссоциирует на нем. В результате проведенных расчетов установлено, что при сорбции в цепь НК атомов и молекул водорода увеличивается устойчивость НК к деформациям «растяжения-сжатия», по сравнению с идеальным Pd НК, что позволяет объяснить результаты экспериментальных работ [2,3].

Исследование электронной структуры и магнитных свойств палладиевых НП и НК показало, что встраивание атомов и молекул водорода приводит к сильной перестройке электронной структуры контакта. В зонной структуре возникают гибридные зоны, образованные *s*- состояниями водорода и *s*- и *d*- состояниями атомов палладия. В результате сильного взаимодействия атомов палладия с атомами водорода, магнитные свойства палладиевых НП и НК значительно ослабевают. При взаимодействии с молекулой водорода Pd НК полностью теряет свои магнитные свойства.

В связи с экспериментально установленным существованием стабильных низкоразмерных сплавов палладия и железа [9], в диссертационной работе было проведено исследование возможности смешения Pd и Fe в НП. Расчеты проводились на примере двух конфигураций с одинаковым компонентным составом и различным атомным строением (Рис. 4а,б): конфигурации нанопровода с равномерным чередованием атомов палладия и железа Pd_{0.5}Fe_{0.5} (Рис. 4а) и конфигурации, моделирующей возможность агрегации атомов Pd и Fe в проводе (образования димеров Pd₂ или Fe₂) - Pd_{0.5}Fe_{0.5}*, обозначенной знаком «*» (Рис. 4б). Расчеты показали, что во всем диапазоне существования смешанных Pd-Fe НП наибольшей стабильностью обладают равномерно смешанные НП Pd_{0.5}Fe_{0.5} (Рис. 4в). При межатомном расстоянии 2.4 Å Pd-Fe

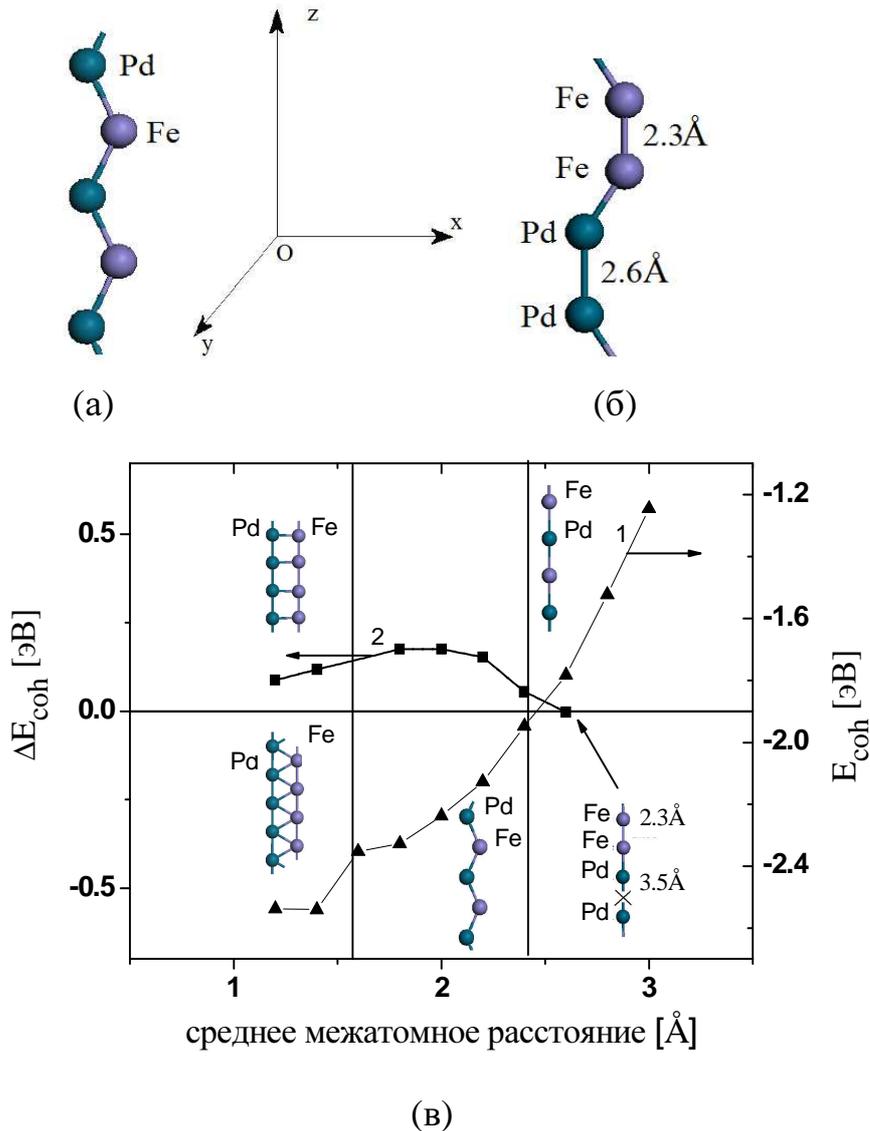


Рис. 4. Модель равномерно (а) и неравномерно смешанного (б) нанопровода $\text{Pd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$; (в) зависимости удельной энергии (E_{coh}) связи атомов в $\text{Pd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ нанопроводе (кривая 1) и разницы удельной энергии связи (ΔE_{coh}) между атомами в равномерно и неравномерно смешанных проводах (кривая 2) от среднего межатомного расстояния.

провод переходит из линейной конфигурации в конфигурацию «зиг-заг». При этом межатомное расстояние 2.4 \AA соответствует равновесному расстоянию в линейном Pd-Fe НП, реализующему минимум полной энергии системы. Сильное сжатие провода до межатомных расстояний $< 1.3 \text{ \AA}$ переводит его в систему из двух однокомпонентных Pd и Fe НП (Рис. 4в). Расчеты удельной энергии связи на атом показали, что равномерно смешанный Pd-Fe провод является более стабильным, чем однокомпонентные Pd и Fe НП в широком

диапазоне межатомных расстояний (1.0 Å -3.0 Å), причем удельная энергия связи атомов в

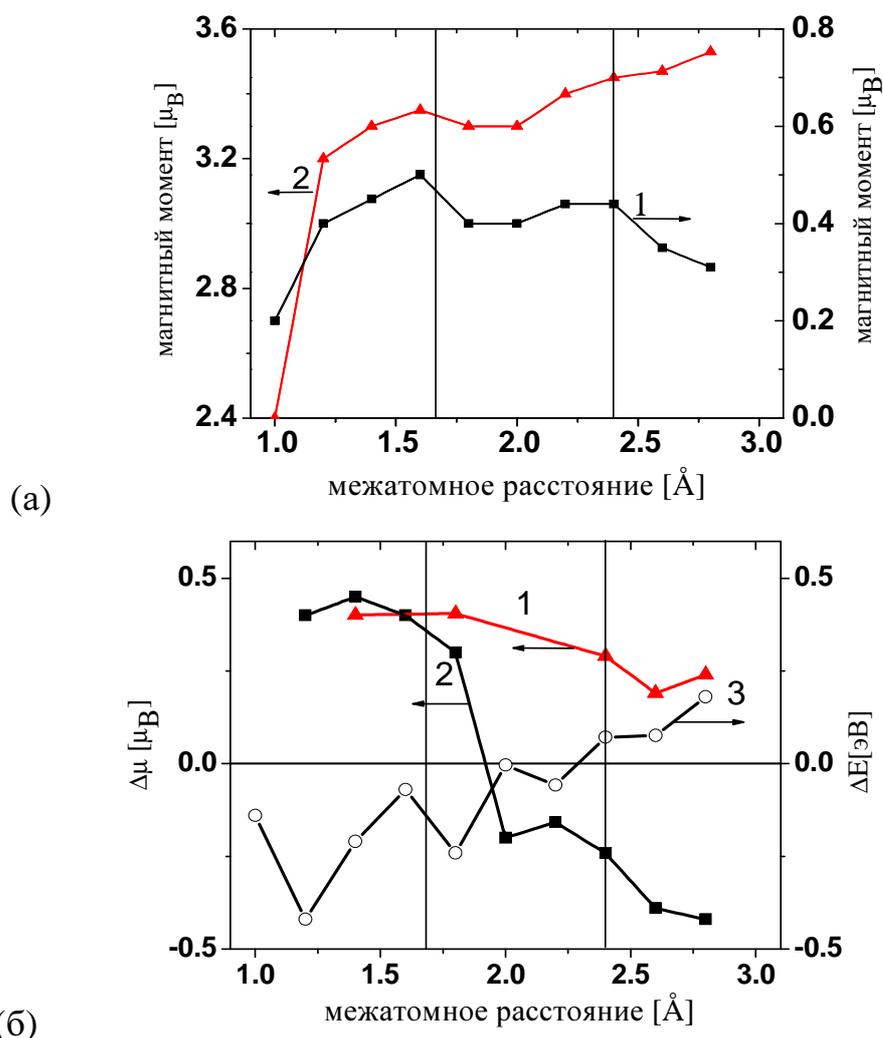


Рис. 5 а) Зависимости величины локальных магнитных моментов атомов Pd (кривая 1) и Fe (кривая 2) от межатомного расстояния; б) зависимости разницы локальных магнитных моментов ($\Delta\mu$) атомов Pd (кривая 1) и атомов Fe (кривая 2) в смешанном $\text{Pd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ и однокомпонентных НП Pd и Fe, соответственно, от межатомного расстояния; кривая 3 – зависимость разности полной энергии ферромагнитного и антиферромагнитного состояния ($\Delta E = E_{\text{ФМ}} - E_{\text{АФМ}}$) от межатомного расстояния для равномерно смешанного $\text{Pd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ НП.

смешанном проводе более, чем на 0.6эВ превосходит энергию связи атомов в идеальном палладиевом НП по абсолютной величине, и на 0.1эВ превосходит энергию связи атомов в одномерном железном НП. Данный результат является исключительно важным, так как показывает возможность формирования смешанных НП, стабильных даже при комнатных температурах и устойчивых к деформациям «растяжения-сжатия».

В настоящее время известно, что низкоразмерные сплавы переходных и

благородных металлов с атомами ферромагнитных элементов могут проявлять уникальные магнитные свойства [10], поэтому в диссертационной работе проведено детальное исследование свойств электронной структуры и магнитных свойств наиболее стабильного равномерно смешанного Pd-Fe НП. Установлено, что провод в $\text{Pd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ является магнитным, при этом магнитные свойства смешанного Pd-Fe НП зависят от его геометрии (Рис.5, кривые 1 и 2).

В результате проведенных расчетов в работе впервые было обнаружено, что деформации «растяжения-сжатия» вызывают переход равномерно смешанного Pd-Fe НП из ферромагнитного состояния в антиферромагнитное при межатомном расстоянии 2.4 \AA . Таким образом было показано, что линейные смешанные Pd-Fe НП становятся антиферромагнитными при растяжении (Рис 5, кривая 3). Антиферромагнитное состояние стабилизируется косвенным обменным взаимодействием между атомами железа за счет образования гибридных энергетических зон между атомами железа и палладия в проводе.

В связи с тем, что в работе было установлено появление в смешанных Pd-Fe НП необычных магнитных свойств, было проведено исследование возможности смешения в одномерных проводах Au и Co. Проведен анализ свойств атомной структуры смешанных Au-Co НП, который показал, что при больших межатомных расстояниях (2.6 \AA - 3.2 \AA) растянутые смешанные Au-Co провода формируются при условии равномерного чередования атомов золота и кобальта в них (конфигурация $\text{Au}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$), являясь более стабильными по сравнению с идеальным золотым НП. Удельная энергия связи $\text{Au}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$, на 0.5 эВ выше, чем у идеального Au НП для всего диапазона существования равномерно смешанного НП $\text{Au}_{0.5}\text{Co}_0$ (1.6 \AA - 3.2 \AA).

В результате сжатия Au-Co НП энергетически выгодной становится димеризация атомов кобальта (конфигурация $\text{Au}_{0.5}\text{Co}_{0.5}^*$). Однако, неравномерно смешанный провод является нестабильным к деформациям растяжения и существует только в узком диапазоне межатомных расстояний (1.8 \AA - 2.6 \AA). При сильном сжатии любой смешанный провод переходит в систему двух параллельных однокомпонентных Au и Co НП, смещенных друг относительно друга.

Исследование электронной структуры смешанных Au-Co НП было проведено для нескольких конфигураций, отличающихся атомным строением и компонентным составом (Рис. 6а). Исследование показало, что Au-Co НП обладают магнитными свойствами, которые в значительной степени зависят от геометрии провода и от его компонентного состава (Рис. 6б). При уменьшении

относительного количества атомов кобальта в проводе $\text{Au}_{2/3}\text{Co}_{1/3}$ нами было обнаружено увеличение значений локальных магнитных моментов у атомов кобальта до $2.5\mu_B$ (Рис. 6б, кривая 3). Было установлено, что при сжатии провода до межатомных расстояний меньших 2.4\AA и переходе его из линейной конфигурации в конфигурацию «зиг-заг», магнитные свойства значительно уменьшаются.

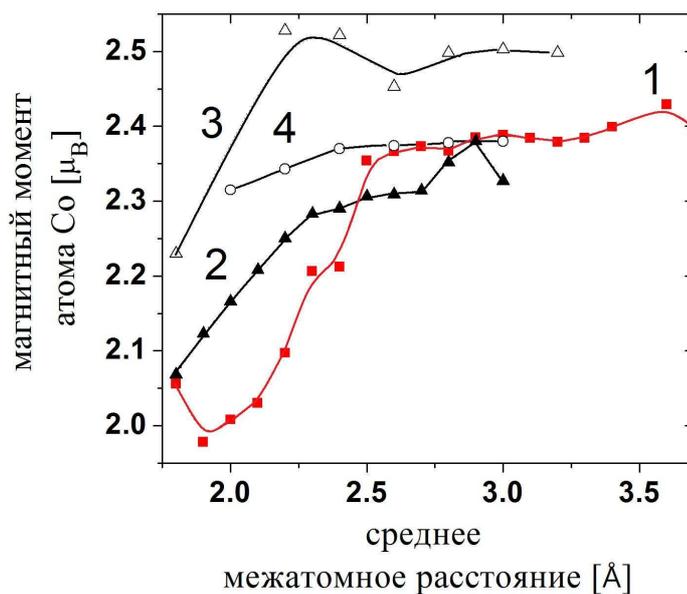
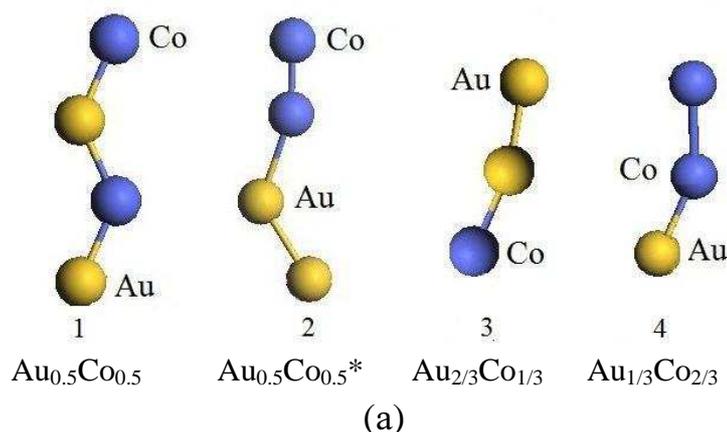


Рис. 6. а) Конфигурации смешанных Au-Co НП; б) Зависимости величины локальных магнитных моментов атомов кобальта от межатомного расстояния для равномерно смешанного провода $\text{Au}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ (кривая 1), неравномерно смешанного провода $\text{Au}_{0.5}\text{Co}_{0.5}^*$ (кривая 2), проводов с различным процентным содержанием атомов кобальта и золота $\text{Au}_{2/3}\text{Co}_{1/3}$ и $\text{Au}_{1/3}\text{Co}_{2/3}$ (кривые 3 и 4 соответственно).

В результате проведенного исследования магнитных свойств равномерно

смешанного Au-Co НП зафиксировано появление «гигантской магнитной анизотропии» (энергия магнитной анизотропии ~ 140 мэВ на атом Co в проводе) с направлением оси легкого намагничивания перпендикулярной оси НП (Рис.7). В работе было установлено, что анизотропия магнитных свойств НП в сильной степени зависит от его атомной структуры и изменяется при приложении деформаций «растяжения-сжатия».

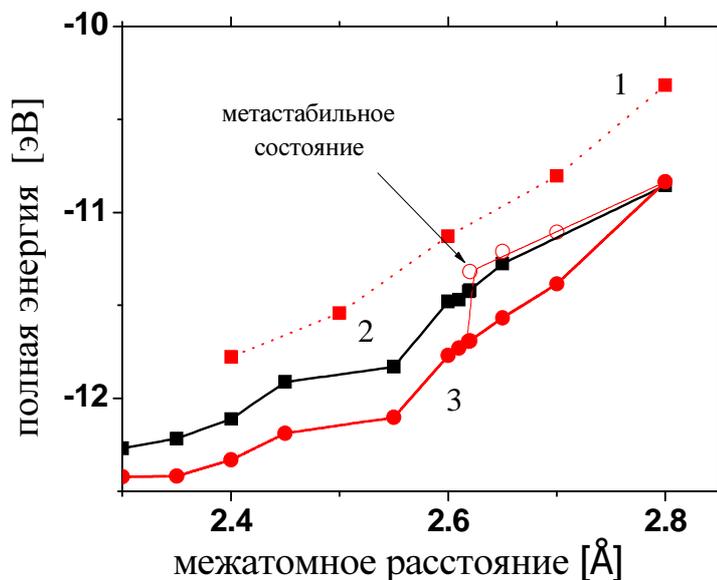


Рис.7. Зависимости величины полной энергии равномерно смешанного НП $Au_{0.5}Co_{0.5}$ от среднего межатомного расстояния без учета спин-орбитального взаимодействия E (кривая 1) и с учетом спин-орбитального взаимодействия E_{II} (кривая 2) и E_{\perp} (кривая 3).

В работе было изучено влияние деформаций «растяжения-сжатия» на величину спинового и орбитального магнитных моментов атомов кобальта в равномерно смешанном проводе $Au_{0.5}Co_{0.5}$ для двух возможных направлений оси намагничивания: вдоль (\parallel) и поперек (\perp) оси НП. Значения спинового магнитного момента для двух направлений оси намагничивания совпадают и составляют величину $2.32\mu_B$. Расчет магнитных свойств смешанных проводов показал, что величина спинового магнитного момента практически не изменяется при сжатии или растяжении провода в диапазоне межатомных расстояний ($2.5\text{Å} - 2.8\text{Å}$). При переходе НП в конфигурацию «зиг-заг» значения спинового магнитного момента резко уменьшаются (Рис. 8а). Поведение орбитального магнитного момента атомов Co сильно различается для двух направлений оси намагничивания (\parallel) и (\perp). В случае совпадения оси намагничивания с осью провода орбитальный магнитный момент (μ_{\perp}^{II}) ведет себя аналогично спиновому (Рис. 8б). Для провода с линейной геометрией значение

μ_L^{\parallel} не изменяется при сжатии или растяжении провода в диапазоне межатомных расстояний (2.5\AA - 2.8\AA) и составляет величину $\sim 2.0\mu_B$. При сжатии провода до межатомных расстояний меньших 2.5\AA и переходе его в конфигурацию «зиг-заг» орбитальный магнитный момент начинает уменьшаться до значения $1.0\mu_B$. В случае перпендикулярного расположения оси намагничивания поведение орбитального магнитного момента сильно изменяется (Рис. 8б). В сжатом проводе значения орбитального магнитного момента ($0.2\mu_B$) практически не изменяются при его растяжении или сжатии (2.3\AA - 2.6\AA), по абсолютной величине они более, чем в десять раз меньше значений спинового момента (Рис. 8б). Однако, при переходе провода в конфигурацию «зиг-заг» у атомов Со появляется у-составляющая орбитального магнитного момента μ_{Ly}^{\perp} , со значениями порядка $\sim 0.6\mu_B$. Спин-орбитальное взаимодействие приводит к увеличению полного магнитного момента атомов кобальта до $3.0\mu_B$ для случая аксиальной намагниченности провода по сравнению со значениями магнитных моментов атомов кобальта в проводе без учета спин-орбитального взаимодействия $\sim 2.32\mu_B$.

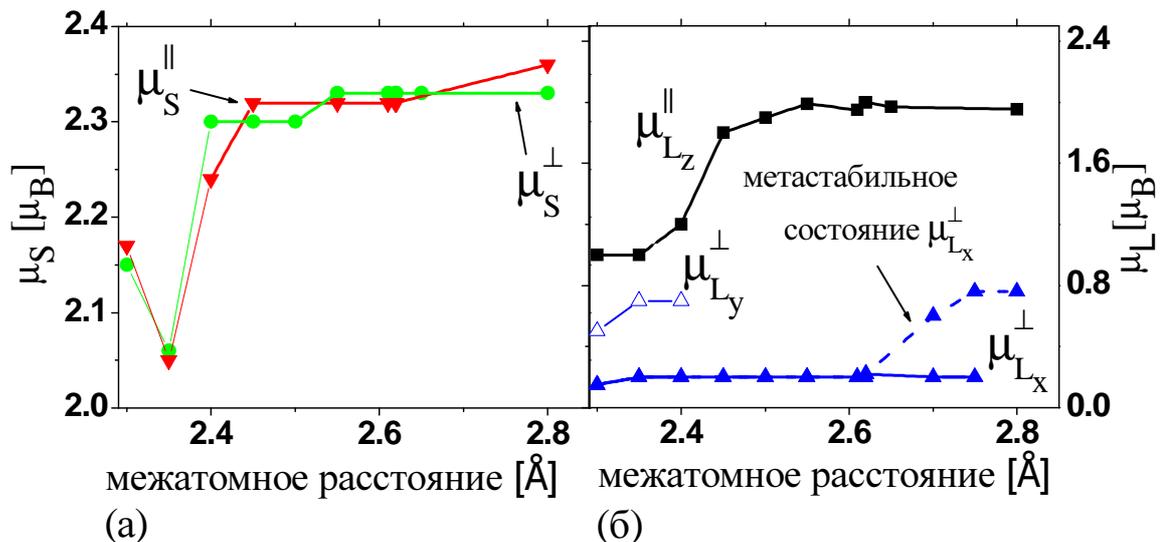


Рис. 8. Зависимость величины спинового магнитного момента (μ_S) (а) и орбитального магнитного момента (μ_L) (б) от среднего межатомного расстояния в равномерно смешанном проводе $Au_{0.5}Co_{0.5}$ для двух направлений оси намагничивания (\parallel) и (\perp) относительно оси нанопровода.

В Заключение сформулированы основные результаты и выводы работы:

1. Теоретически исследованы структурные и электронные свойства наноконтактов Pd между двумя (001) поверхностями палладиевых

- электродов. Зафиксировано возникновение магнитных свойств у палладиевых наноконтактов и нанопроводов, обусловленное *sd* электронной гибридизацией. Получена зависимость величины магнитного момента от расстояния между электродами и от геометрии наноконтакта.
2. Установлено, что при сжатии электродов Pd нанокontakt переходит из линейной конфигурации в конфигурацию «зиг-заг» с потерей магнитных свойств.
 3. Изучено взаимодействие примесного атомарного и молекулярного водорода с палладиевыми наноконтактами. Установлено, что адсорбция атомов и молекул водорода в цепь наноконтакта приводит к увеличению удельной энергии связи между атомами палладия, и как следствие - к повышению его устойчивости к деформациям «растяжения-сжатия». Обнаружена диссоциация молекулы водорода на цепи наноконтакта палладия, обусловленная сильным взаимодействием *s*- и *d*- орбиталей палладия и *s*- орбиталей атомов водорода.
 4. Показано, что встраивание атомов и молекул водорода в цепь контакта приводит к его стабилизации на больших межатомных расстояниях, близких к моменту разрыва наноконтакта в вакууме. Объяснено явление стабилизации наноконтактов в водородной атмосфере, обнаруженное в ряде экспериментальных работ.
 5. Показано, что наличие примесных атомов и молекул водорода в палладиевых наноконтактах приводит к потере их магнитных свойств.
 6. Изучено смешение атомов благородных и переходных металлов с атомами ферромагнитных элементов в нанопроводах и наноконтактах. Установлено, что смешение приводит к образованию прочных одномерных наноструктур, обладающих магнитными свойствами.
 7. Впервые обнаружено изменение магнитного упорядочения в смешанных Pd-Fe нанопроводах под действием деформаций. Показано, что при растяжении Pd-Fe провод переходит из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние.
 8. Проведено исследование свойств атомной и электронной структуры равномерно и неравномерно смешанных Au-Co нанопроводов. Обнаружено образование димеров Co₂ в проводе, приводящее к раннему разрыву провода между атомами золота при его растяжении. Впервые установлено, что растянутые Au-Co нанопровода формируются только при условии равномерного чередования в них атомов золота и кобальта.

9. Показано, что смешение Au и Co в нанопроводах приводит к появлению в них «гигантской магнитной анизотропии» со значениями энергии магнитной анизотропии ~ 140 мэВ, сопоставимой с экспериментально установленными значениями для слоистых структур и тонких пленок.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Smelova (Tsysar) K.M., Bazhanov D.I., Stepanyuk V.S., Hergert W., Saletsky A.M., Bruno P. *Interplay between magnetism and structure in atomic-size Pd contacts: Ab initio studies*, Physical Review B **77** 033408 (2008), pp.1-4.
2. Цысарь К.М., Бажанов Д.И., Салецкий А.М., Степанюк В.С., Хергер В. *Влияние примесных атомов и молекул водорода на атомную структуру палладиевых наноконтактов*, Физика твердого тела **52** 3 (2010) с.593-599.
3. Смелова Е.М., Цысарь К.М., Бажанов Д.И., Салецкий А.М. *Теоретическое исследование методом первопринципной молекулярной динамики свойств атомной и электронной структуры смешанных проводов Au и Co*, Письма в Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики **93** 3 (2011) с.144-147.
4. Смелова (Цысарь) К.М., Бажанов Д.И., Степанюк В.С., Салецкий А.М., Хергер В., *Исследование магнитных свойств палладиевых наноконтактов методом первопринципной молекулярной динамики*, VI национальная конференция по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования материалов «РСНЭ-2007», тезисы докладов, (2007), с. 456.
5. Смелова (Цысарь) К.М., *Изучение свойств палладиевых наноконтактов*, Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2008» Секция «Круглый стол "Россия – Германия: молодежный взгляд"» сборник тезисов, (2008), с. 7-9.
6. Smelova (Tsysar) K.M., Bazhanov D.I., Stepanyuk V.S., Hergert W., Saletsky A.M., Bruno P., *The influence of the hydrogen impurities on the magnetic properties and atomic structure of palladium nanocontacts*, Moscow international symposium of magnetism "MISM-2008", Book of abstracts, (2008), с. 347-348.
7. Смелова (Цысарь) К.М., *Исследование магнитных свойств палладиевых наноконтактов методом первопринципной молекулярной динамики*, Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по

- фундаментальным наукам «Ломоносов-2007» Секция «Физика» сборник тезисов. Физический факультет МГУ, (2007), с. 266-268.
8. Смелова (Цысарь) К.М. (Цысарь), *Теоретическое исследование взаимосвязи между магнитными свойствами и атомной структурой в Pd наноконтактах*, Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2008» Секция «Физика» сборник тезисов. Физический факультет МГУ, (2008), с. 335-337.
 9. Смелова Е.М., Цысарь К.М., *Исследование свойств атомной и электронной структуры золотых нанопроводов методом первопринципной молекулярной динамики*. Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2009» Секция «Физика» сборник тезисов. Физический факультет МГУ, (2009), с. 288-289.
 10. Цысарь К. М., Бажанов Д.И., Салецкий А.М., Степанюк В.С., *Влияние водорода на атомную структуру и электронные свойства нанопроводов и наноконтактов палладия*. VII национальная конференция «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии РСНЭ-НБИК-2009», (2009), с. 420.
 11. Смелова Е.М., Цысарь К.М., Бажанов Д.И., Салецкий А.М., *Исследование свойств атомной и электронной структуры золотых наноконтактов из первых принципов*. VII национальная конференция «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии РСНЭ-НБИК-2009», (2009), с. 521.
 12. Смелова Е.М., Цысарь К.М. *Влияние примесей кобальта (Co) на атомную структуру и квантовые свойства золотых нанопроводов*, Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2010» Секция «Физика» сборник тезисов. Том 2. Физический факультет МГУ, (2010), с. 262-263.
 13. Tsysar K.M., Bazhanov D.I., Stepanyuk V.S., Hergert W., Saletsky A.M., *Influence of hydrogen impurities on atomic STRUCTURE and MAGNETIC PROPERTIES of palladium nanowires*, IV Euro-Asian Symposium “Trends in MAGnetism Nanospintronics “EASTMAG-2010”, (2010), с. 45.
 14. Tsysar K.M., Saletsky A.M., Stepanyuk V., Hergert W., Bazhanov D.I., *The Influence of Hydrogen Impurities on atomic structure and magnetic properties*

of palladium nanocontacts, Proceedings of the European Conference on Surface Science (ECOSS 27), Groningen, Netherlands, (2010), p. 243.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Matsuda T., Kizuka T., *Palladium wires of single atom width as mechanically controlled switching devices*, Jpn. J. Appl. Phys., **45**, 1337 (2006).
- 2 Kiguchi M., Murakoshi K., *Fabrication of stable Pd nanowire assisted by hydrogen in solution*, Appl. Phys. Lett., **88**, 253112 (2006).
- 3 Csonka Sz., Halbritter A., Mihaly G., *Conductance of Pd-H nanojunctions*, Phys. Rev. Lett, **93**, 016802, (2004).
- 4 Chopra H. D., Hua S. Z., *Ballistic magnetoresistance over 3000% in Ni nanocontacts at room temperature*, Phys. Rev. B, **66**, 020403(R) (2002).
- 5 Bettini J., Sato F., Coura P.Z., Danatas S.O., Galvao D.S., Ugarte D., *Experimental realization of suspended atomic chains composed of different atomic species*, Nature Nanotechnology, **1**, 182 (2006).
- 6 Egle St. , Bacca C., Pernau H.- F., Huefner M., Hinzke D., Nowak U., Scheer E., *Magnetoresistance of atomic - size contacts realized with mechanically controllable break junctions*, Phys. Rev. B, **81**, 134402 (2010).
- 7 Miura Y., Mazzarello R., Dal Corso A., Smogunov A., Tosatti E., *Monatomic Au wire with a magnetic Ni impurity: Electronic structure and ballistic conductance* Phys. Rev. B, **78**, 205412 (2008).
8. Kresse G., Furthmüller J., *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*, Phys. Rev. B, **54**, 11169 (1996).
9. Wang X., Chen C., Liu H., Ma J., *Preparation and characterization of PAA/PVDF membrane - immobilized Pd/Fe nanoparticles for dechlorination of trichloroacetic acid*, Water Research, **42** (18), 4656 (2008).
10. Heitsch A. T., Lee D. C. and Korgel B. A., *Antiferromagnetic Single Domain $L12FePt3$ Nanocrystals*, J. Phys. Chem. C **114** (6), 2512–2518 (2010); M. E. Gruner, *Antiferromagnetism and segregation in cuboctahedral FePt nanoparticles*, J. Phys. D: Appl. Phys. **41**, 134015 (2008).