

Атомная и электронная структуры смешанных проводов Au и Co. Исследование методом первопринципной молекулярной динамики

Е. М. Смелова¹⁾, К. М. Цысарь, Д. И. Бажанов, А. М. Салецкий

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

Поступила в редакцию 22 ноября 2010 г.

Методом первопринципной молекулярной динамики исследованы атомная и электронная структуры равномерно и неравномерно смешанных Au-Co нанопроводов. Исследовано влияние упругих деформаций “растяжения-сжатия” на стабильность и электронные свойства смешанных Au-Co нанопроводов. Показано, что в неравномерно смешанном проводе образуются димеры из атомов кобальта. Образование димеров Co₂ вызывает неоднородное распределение электронной плотности и межатомных расстояний в проводе, приводящее к ускоренному разрыву провода между атомами золота при его растяжении. Установлено, что только равномерно смешанный Au-Co нанопровод с равномерным чередованием атомов золота и кобальта является стабильным при растяжении до больших межатомных расстояний.

Наноконтакты (НК) и нанопровода (НП) обладают такими уникальными физическими свойствами, как низкоразмерный магнетизм [1–3], баллистическая квантовая проводимость $\sim 1G_0$ ($G_0 = 2e^2/h$) [4, 5], которые могут быть использованы в устройствах наноэлектроники и спинтроники. Большое внимание уделяется исследованию золотых НК и НП [4, 6], обладающих низкой реакционной способностью, а следовательно, и высокой структурной устойчивостью. Однако для использования в спинтронике наиболее перспективными являются магнитные НК и НП, ток в которых может быть спин-поляризованным [6], что позволяет вдвое увеличивать плотность записи и передачи информации. При этом наиболее интересным представляется исследование свойств смешанных наноконтактов и нанопроводов, в которых наблюдаются необычные магнитные свойства [6–8]. Посредством изменения элементного состава смешанных наноконтактов появляется возможность управления их магнитными свойствами и, как следствие, их проводимостью. Одной из центральных проблем физики одномерных наноструктур является исследование их структурной устойчивости к напряжениям “растяжения-сжатия”, возникающим в процессе формирования и роста, а также исследование влияния элементного состава на стабильность их атомной структуры [9]. При этом в сформировавшихся нанопроводах и наноконтактах могут возникать агрегированные структуры (димеры, тримеры и др.), образованные атомами каждого сорта, что может привести к значительному изменению атомных и электронных свойств исследуемых систем.

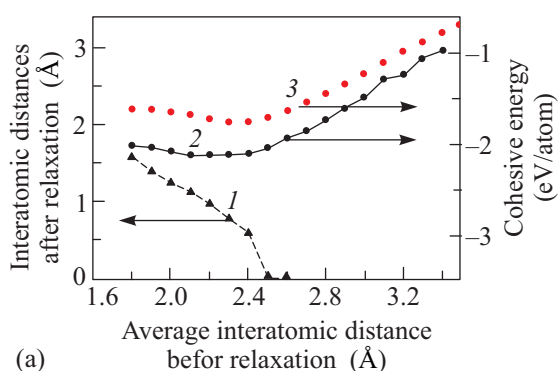
Основной целью нашей работы было определение стабильных конфигураций смешанных Au-Co нано-

проводов и исследование их устойчивости к приложению упругих деформаций “растяжения-сжатия”. Возможность образования стабильных низкоразмерных сплавов золота и кобальта была показана экспериментально в работах Шигехито и Набико [10]. В работе было проведено исследование влияния агрегации атомов (димеризации) в проводе на устойчивость смешанного провода в целом. С этой целью была выполнена серия расчетов по растяжению и сжатию смешанных Au-Co нанопроводов на примере двух конфигураций с одинаковым компонентным составом и различным атомным строением (рис.1, 2).

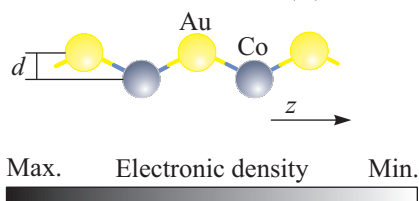
Исследование смешанных Au-Co нанопроводов с равномерным чередованием в них атомов золота и кобальта было проведено нами на примере конфигурации Au_{0.5}Co_{0.5} (рис.1а). Влияние образования агрегированных состояний атомов золота и кобальта на атомные и электронные свойства Au-Co нанопроводов было изучено на примере конфигурации Au_{0.5}Co_{0.5}^{*}. Данная конфигурация представляет собой последовательное чередование димеров золота и кобальта в проводе (рис.2а).

Для исследования структурной устойчивости смешанных Au-Co нанопроводов проводились теоретические расчеты полной энергии системы, выполненные с помощью метода первопринципной молекулярной динамики, реализованной в программе Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [11]. В программу заложено самосогласованное решение системы уравнений Кона-Шэма в базе плоских волн для определения равновесной электронной плотности системы. Для расчета полной энергии системы проводилось интегрирование в обратном пространстве по специальной сетке k -точек $1 \times 1 \times 7$, построенной по схеме, предложенной Монкхорстом и Паком [12]. Интегрирование по зоне Бриллюэна было выполнено с помо-

¹⁾ e-mail: smelova_k_m@mail.ru



(a)



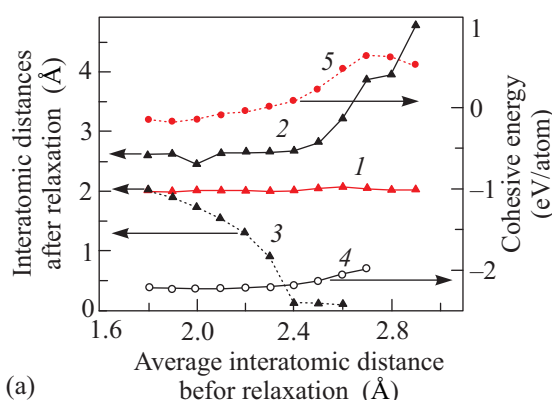
(b)

Рис.1. (a) 1 – отклонение атомов d от оси провода в равномерно смешанном проводе $Au_{0.5}Co_{0.5}$ при полной атомной релаксации системы как функция среднего межатомного расстояния; 2 – зависимость удельной энергии связи от среднего межатомного расстояния для равномерно смешанного нанопровода $Au_{0.5}Co_{0.5}$; 3 – зависимость удельной энергии связи от среднего межатомного расстояния для идеального Au нанопровода; (b) распределение электронной плотности вдоль оси равномерно смешанного провода $Au_{0.5}Co_{0.5}$

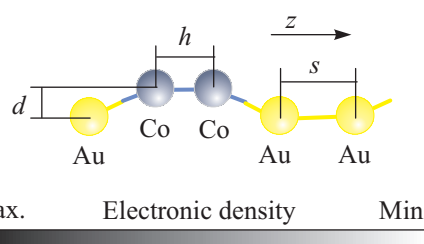
стью метода тетраэдров с коррекцией Блэхла [13, 14]. Все представленные в работе вычисления выполнены с использованием приближения обобщенных градиентов [13] для потенциала обменно-корреляционного взаимодействия и PAW (Projector Augmented-Wave)-потенциалов [14].

Смешанный Au-Co нанопровод моделировался в работе цепочкой из четырех атомов Au и Co, расположенных вдоль оси z . Для исключения взаимодействия провода со своим образом при трансляции по всему пространству размер ячейки в направлениях x и y выбирался $\sim 10 \text{ \AA}$.

Рассмотрим результат изучения свойств атомной и электронной структур равномерно смешанного провода $Au_{0.5}Co_{0.5}$. Исследование его атомной структуры показало, что при растяжении или сжатии провода межатомные расстояния в нем изменяются равномерно. Для эффективного анализа и сравнения полученных результатов нами было введено понятие среднего межатомного расстояния как расстояния между атомами вдоль оси сжатия-растяжения



(a)



(b)

Рис.2. (a) Перераспределение межатомных расстояний в неравномерно смешанном проводе $Au_{0.5}Co_{0.5}^*$ после полной атомной релаксации системы: 1 – межатомное расстояние h ; 2 – межатомное расстояние s ; 3 – межатомное расстояние d ; 4 – удельная энергия связи между атомами в неравномерно смешанном проводе $Au_{0.5}Co_{0.5}^*$ как функция среднего межатомного расстояния; 5 – разность энергии связи между атомами золота в неравномерно смешанном проводе $Au_{0.5}Co_{0.5}^*$ и удельной энергии связи атомов в равномерно смешанном нанопроводе $Au_{0.5}Co_{0.5}$; (b) распределение электронной плотности вдоль оси неравномерно смешанного провода $Au_{0.5}Co_{0.5}^*$

провода. Результаты показали, что при сжатии провода до межатомного расстояния 2.5 \AA наблюдается увеличение отклонения атомов от оси провода z (рис.1а, кривая 1), в проводе происходит переход из линейной конфигурации в конфигурацию “зиг-заг”. Дальнейшее сжатие провода до расстояний, меньших 1.6 \AA , переводит его в систему из двух однокомпонентных, состоящих из атомов золота и кобальта нанопроводов, смещенных друг относительно друга на 2.0 \AA . Данный результат хорошо согласуется с ранее проведенными экспериментальными работами для монокристаллических золотых нанопроводов [15]. Расчеты полной энергии показали, что для конфигурации “зиг-заг” провода $Au_{0.5}Co_{0.5}$ со средним межатом-

ным расстоянием 2.3 \AA наблюдается минимум полной энергии системы (рис.1а, кривая 2). Анализ зависимости удельной энергии связи от среднего межатомного расстояния, приходящейся на атом нанопровода $\text{Au}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$, показал, что равномерно смешанный провод $\text{Au}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ является более стабильным к деформациям растяжения в сравнении с идеальным золотым нанопроводом. Из рис.1а видно, что точка перегиба кривой 2 для нанопровода $\text{Au}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ соответствует среднему межатомному расстоянию 3.2 \AA (рис.1а). Точка перегиба кривой зависимости удельной энергии связи от межатомного расстояния соответствует моменту начала разрыва провода.

Таким образом, разрыв равномерно смешанного нанопровода $\text{Au}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ происходит при растяжении до среднего межатомного расстояния 3.2 \AA , что больше значения, полученного для идеального золотого нанопровода, 3.1 \AA (рис.1а, кривая 3). Удельная энергия связи, приходящаяся на атом в системе $\text{Au}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$, на 0.5 эВ выше, чем у идеального Au НП (рис.1а, кривая 3) для всего диапазона межатомных расстояний ($1.6 - 3.2 \text{ \AA}$), соответствующих области существования равномерно смешанного нанопровода $\text{Au}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$. Таким образом, расчеты полной энергии показали, что формирование смешанного провода $\text{Au}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ является энергетически выгодным по сравнению с образованием чистого идеального золотого нанопровода. Во всем исследуемом диапазоне межатомных расстояний $\text{Au}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ провод является более стабильным, чем идеальный золотой НП.

Для более детального анализа структурной устойчивости идеально смешанного Au-Co нанопровода нами было построено распределение электронной плотности вдоль оси провода. Исследование электронной структуры Au-Co НП показало, что электронная плотность в нем распределена равномерно между атомами золота и кобальта (рис.1б), что свидетельствует о равномерном распределении сил связи между атомами в проводе и об отсутствии локальных неоднородностей, которые могли бы привести к ускоренному разрыву провода при его растяжении или сжатии.

На следующем этапе было проведено исследование свойств электронной структуры и геометрии смешанного Au-Co нанопровода в конфигурации $\text{Au}_{0.5}\text{Co}_{0.5}^*$. Подробное исследование свойств атомной и электронной структур провода $\text{Au}_{0.5}\text{Co}_{0.5}^*$ показало, что в проводе происходит димеризация атомов кобальта (рис.2). При релаксации нанопровода $\text{Au}_{0.5}\text{Co}_{0.5}^*$ атомы Co смещаются друг к другу на расстояние 2.0 \AA , соответствующее длине связи в свободном димере Co_2 (рис.2а, кривая 1). При последующем

растяжении-сжатии провода расстояние между атомами кобальта в проводе не изменяется (рис.2а, кривая 1). При растяжении или сжатии провода практически не изменяется расстояние между атомами золота и кобальта, оно составляет величину 2.3 \AA и соответствует равновесному расстоянию между атомами золота и кобальта в равномерно смешанном проводе. Однако значительно изменяется расстояние между атомами золота (рис.2а, кривая 2). Таким образом, димеризация атомов кобальта в структуре провода приводит к неоднородному распределению межатомных расстояний в нем (рис.2а). В результате расчетов было обнаружено, что смешанный провод $\text{Au}_{0.5}\text{Co}_{0.5}^*$ при сильном сжатии до средних межатомных расстояний $< 1.6 \text{ \AA}$ переходит в систему из двух однокомпонентных золотого и кобальтового нанопроводов, аналогично случаю с равномерно смешанным проводом $\text{Au}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$.

В результате расчетов полной энергии неравномерно смешанного Au-Co провода было установлено, что при малых межатомных расстояниях димеризация атомов более выгодна энергетически, чем формирование равномерно смешанного Au-Co нанопровода. Удельная энергия связи атомов в проводе $\text{Au}_{0.5}\text{Co}_{0.5}^*$ (рис.2а, кривая 4) для всего диапазона межатомных расстояний, соответствующих области существования неравномерно смешанного провода $\text{Au}_{0.5}\text{Co}_{0.5}^*$ ($1.8 - 2.6 \text{ \AA}$), превосходит на 0.2 эВ энергию связи атомов в равномерно смешанном проводе (рис.1а, кривая 2) и более, чем на 0.7 эВ , энергию связи атомов в идеальном золотом нанопроводе (рис.1а, кривая 3). Однако анализ зависимости удельной энергии связи атомов в проводе $\text{Au}_{0.5}\text{Co}_{0.5}^*$ от среднего межатомного расстояния показал, что перегиб графика зависимости удельной энергии связи происходит при среднем межатомном расстоянии 2.6 \AA (рис.2а, кривая 4). Таким образом, при растяжении неравномерно смешанного провода $\text{Au}_{0.5}\text{Co}_{0.5}^*$ его разрыв наступает при среднем межатомном расстоянии 2.6 \AA значительно раньше, чем разрыв идеального золотого нанопровода (3.1 \AA). Расчеты полной энергии, проведенные для неравномерно смешанного провода $\text{Au}_{0.5}\text{Co}_{0.5}^*$, показали, что минимум полной энергии системы реализуется при среднем межатомном расстоянии 2.1 \AA , когда провод находится в конфигурации “зиг-заг”.

Для выявления причины неоднородного распределения межатомных расстояний в проводе $\text{Au}_{0.5}\text{Co}_{0.5}^*$ и причины его раннего разрыва при растяжении, в работе были исследованы свойства электронной структуры провода. Было построено распределение электронной плотности вдоль оси провода $\text{Au}_{0.5}\text{Co}_{0.5}^*$ (рис.2б). На рис.2б представлено распределение электронной плотности вдоль оси провода с межатомным

расстоянием 2.1 \AA , соответствующим наиболее стабильной конфигурации провода $\text{Au}_{0.5}\text{Co}_{0.5}^*$. Исследование электронной структуры смешанного провода $\text{Au}_{0.5}\text{Co}_{0.5}^*$ показало, что наибольшая электронная плотность сконцентрирована на связях между атомами Co, наименьшая – на связях между атомами Au. Данная картина изменения в распределении электронной плотности вдоль оси провода свидетельствует о неравномерном распределении сил связи между атомами в проводе, которое и приводит к неоднородному распределению межатомных расстояний. При этом самое слабое взаимодействие в проводе соответствует связи между атомами золота Au-Au. Поэтому для исследования стабильности провода нами была проведена оценка энергии связи между атомами золота для всего диапазона межатомных расстояний ($1.8 - 2.6 \text{ \AA}$), соответствующих области существования провода $\text{Au}_{0.5}\text{Co}_{0.5}^*$ (рис.2а). Сравнение энергий связи между атомами золота в проводе $\text{Au}_{0.5}\text{Co}_{0.5}^*$ и в равномерно смешанном проводе $\text{Au}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ показало, что энергия связи между атомами золота по абсолютной величине в случае сильно сжатого смешанного провода $\text{Au}_{0.5}\text{Co}_{0.5}^*$ больше, чем для равномерно смешанного провода (рис.2а, кривая 5). Сжатый неравномерно смешанный провод $\text{Au}_{0.5}\text{Co}_{0.5}^*$ в конфигурации “зигзаг” является наиболее стабильным. Однако при растяжении провода до среднего межатомного расстояния 2.4 \AA энергия связи атомов золота резко уменьшается и становится меньше, чем в равномерно смешанном проводе $\text{Au}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$. При среднем межатомном расстоянии $> 2.6 \text{ \AA}$ энергия связи между атомами золота становится меньше (по абсолютной величине), чем в идеальном золотом нанопроводе. Таким образом, наши расчеты показали, что неравномерно смешанный провод в конфигурации $\text{Au}_{0.5}\text{Co}_{0.5}^*$ является стабильным только в узком диапазоне межатомных расстояний ($1.8 - 2.6 \text{ \AA}$). В данной области межатомных расстояний формирование димеров энергетически более выгодно по сравнению с образованием равномерно смешанных проводов. Однако формирование димеров в проводе $\text{Au}_{0.5}\text{Co}_{0.5}^*$ приводит к его дестабилизации при растяжении провода и, как следствие к его ускоренному разрыву. Таким образом, в работе показано, что только равномерно смешанные Au-Co нанопровода устойчивы к упругим деформациям растяжения.

Исследование свойств атомной структуры смешанных Au-Co нанопроводов показало, что при больших межатомных расстояниях стабильные растянутые смешанные провода формируются при условии равномерного чередования атомов золота и кобальта в них (конфигурация $\text{Au}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$). Однако в сжатых Au-Co нанопроводах энергетически выгодной становится димеризация атомов кобальта (конфигурация

$\text{Au}_{0.5}\text{Co}_{0.5}^*$). При этом электронная плотность распределена неравномерно вдоль оси провода: наибольшая электронная плотность сосредоточена на связи между атомами кобальта, наименьшая – на связи между атомами золота, что свидетельствует о неравномерном распределении сил связи вдоль его оси. Неоднородное распределение сил связи приводит к значительному перераспределению межатомных расстояний и, при растяжении, – к ускоренному разрыву провода. Разрыв провода происходит между атомами золота. Сильное сжатие переводит любой смешанный провод к структуре двух параллельных однокомпонентных золотого и кобальтового нанопроводов, смещенных друг относительно друга.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований #02-01274-а, гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (#МК-43.2009.2) и гранта Фонда Д. Зимины “Династия”.

1. A. Delin and E. Tossati, Phys. Rev. B **68**, 144434 (2003).
2. Y. N. Kim, E. K. Lee, Y. B. Lee et al. J. Am. Chem. Soc. **126**, 8672 (2004).
3. K. M. Smelova, D. I. Bazhanov, A. M. Saletsky et al. Phys. Rev. B **77**, 033408 (2008).
4. V. Rodrigues, J. Bettini, P. C. Silva, and D. Ugarte, Phys. Rev. Lett. **91**, 096801 (2003); V. Rodrigues and D. Ugarte, Phys. Rev. B **63**, 073405 (2001); J. Bettini, F. Sato, P. Z. Coura et al., Nature, Nanotechnology **1**, 182 (2006).
5. C. Untiedt, A. I. Yanson, R. Grande et al., Phys. Rev. B **66**, 085418 (2002).
6. J. Velez, R. F. Sabirianov, S. S. Jaswal and E. Y. Tsymlal, Phys. Rev. Lett. **94**, 127203 (2005).
7. J. Wang, C. Jo, and R. Wu, Appl. Phys. Lett. **92**, 032507 (2008).
8. T. Haug, K. Perzlmaier, and C. H. Back, Phys. Rev. B **79**, 024414 (2009).
9. А. Л. Клавсюк, С. В. Колесников, Е. М. Смелова, А. М. Салецкий, Письма в ЖЭТФ **91**, 169 (2010).
10. D. Shigehito, JST **80**, 225(2001); H. Nabika, K. Akamatsu, A. M. Mizuhata, S. Kajinami, JMC **12**, 2408 (2002).
11. G. Kresse and J. Furthmuller, Phys. Rev. B **54**, 11169, (1996).
12. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
13. M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan et al., Rev. Mod. Phys. **64**, 10451077 (1992).
14. P. Blochl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
15. V. Rodrigues and D. Ugarte, Phys. Rev. B **63**, 073405 (2001).