

УДК 537.9

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ФЕРРОМАГНИТНОЙ ПРИМЕСИ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА БИНАРНОГО СПЛАВА ПАЛЛАДИЙ–КОБАЛЬТ

© 2024 г. И. И. Гумарова^{a, *}, А. И. Гумаров^a, И. В. Янилкин^a

^aКазанский федеральный университет, Институт физики, Казань, 420008 Россия

*e-mail: iipiyanzina@kpfu.ru

Поступила в редакцию 27.12.2023 г.

После доработки 09.01.2024 г.

Принята к публикации 09.01.2024 г.

Проведено сравнительное исследование магнитных свойств сплава палладий–кобальт с содержанием примеси до 10 ат. % с помощью расчетов на основе теории функционала плотности и экспериментальных методов. Получено, что сплавы обладают ферромагнитным упорядочением, зависящим от концентрации примеси. При очень малых концентрациях, менее 1 ат. %, величина магнитного момента, приходящегося на один атом примеси, может достигать 25 мкм_B.

Ключевые слова: примесный ферромагнетизм, теория функционала плотности, ферромагнитная примесь, кобальт, палладий.

DOI: 10.31857/S1028096024050041, EDN: FUMGCX

ВВЕДЕНИЕ

Примесный ферромагнетизм сильно парамагнитного палладия вызывал огромный интерес у теоретиков и экспериментаторов еще в прошлом столетии. Первые работы относятся к 1938 г. [1]. Бурные исследования подобных сплавов были вызваны тем, что эффективный магнитный момент, приходящийся на атом магнитной примеси, например железа, оказался аномально большим [2, 3]. Помимо железа интерес представляют свойства и других сплавов. Так, экспериментальное исследование сплавов Pd с Fe, Co и Mn было проведено Ньювенхейсом [3], а в серии работ Баггулей и Робертсона — сплавов Pd и Pt с Fe, Co, Ni [4, 5]. В этих работах подчеркивалось, что примеси Co и Fe в матрице палладия вызывают ферромагнетизм, который существует в этих сплавах вплоть до очень малых концентраций (0.01 для Fe и 0.1 ат. % для Co). Кроме того, величина магнитного момента, связанного с атомом примеси и рассчитанного на атом Co или Fe, очень велика, около 10 мкм_B, и уменьшается с ростом концентрации примеси.

Возрождение интереса к сплавам типа Pd–Fe и Pd–Co связано в первую очередь с их потенци-

альным использованием в качестве слабого ферромагнетика в сверхпроводниковой магниторезистивной оперативной памяти с произвольным доступом (MRAM — magnetoresistive random-access memory) на основе джозефсоновских переходов [6–8]. Для таких целей необходимы материалы как с малыми, так и с большими коэрцитивными полями, малой намагниченностью насыщения и выраженной магнитной анизотропией в ферромагнитном слое. Было обнаружено, что такими свойствами обладают сплавы палладия с низким содержанием ферромагнитной примеси. Кроме того, огромным преимуществом этих сплавов является возможность настройки магнитных свойств: намагниченности насыщения, коэрцитивного поля и магнитной анизотропии в широком диапазоне путем изменения концентрации примеси [9–13].

Несмотря на активное использование исследователями методов расчетов из первых принципов для определения особенностей возникновения и распределения магнитных моментов в различных материалах, практически нет работ по описанию ферромагнитных сплавов с низким содержанием примеси. Причина заключается в том, что низкие концентрации предполагают использование

больших ячеек для моделирования, что влечет за собой необходимость использования значительных компьютерных ресурсов. В связи с вышесказанным в работе стояла задача адаптации методов расчетов из первых принципов для сплавов с низким содержанием ферромагнитной примеси. Так, в настоящей работе проведено сравнительное (*ab initio* и экспериментальное) исследование бинарного сплава палладий–кобальт. На основе расчетов с помощью теории функционала плотности исследовано влияние концентрации ферромагнитной примеси кобальта на магнитные свойства сплава палладий–кобальт в широком диапазоне концентраций (0.5–100 ат. %). С помощью эксперимента исследованы аналогичные зависимости, а также величина объемной намагниченности сплава.

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МЕТОДЫ И ПАРАМЕТРЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

В рамках экспериментального исследования был осуществлен синтез и анализ магнитных свойств тонких пленок сплава Pd–Co с содержанием примеси кобальта от 1 до 10 ат. %. В частности, методом молекулярно-лучевой эпитаксии на монокристаллических подложках MgO(100) была выращена серия эпитаксиальных тонких пленок сплава Pd–Co толщиной 50 нм. Концентрацию кобальта в сплаве варьировали, изменяя температуру испарительной ячейки с кобальтом при постоянной температуре ячейки с палладием. Толщину пленок контролировали с помощью кварцевого датчика. Состав пленок дополнительно контролировали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии *in situ*. Магнитные свойства пленок исследовали методом вибрационной магнитометрии в магнитном поле, приложенном вдоль нормали к пленке, при температуре 5 К.

Расчеты *ab initio* были выполнены на основе теории функционала плотности (density functional theory – DFT) [14, 15]. Обменные и корреляционные эффекты учитывали с использованием приближения обобщенного градиента (GGA–PBE) [16]. Уравнения Кона–Шама были решены с помощью базиса плоских волн (PAW) [17], реализованного в программе Vienna Ab-Initio Simulation Package (VASP 6) [18–20], являющейся частью программного пакета MedeA® Materials Design [21]. Ограничение по энергии выбрано равным 350 эВ, остаточные силы 0.05 эВ/Å, сходимость по энергии 10–5 эВ. Зона Бриллюэна была разделена с помощью сетки $3 \times 3 \times 3$ для суперъячейки, содержащей 108 атомов. Расчеты были проведены с

поправкой $+U$ на состояния Pd3d, Co3d, которая позволяет лучше описать электронные свойства, давая правильное расщепление 3d-состояний с сильно коррелированными электронами. Был использован упрощенный подход Дударева [22] с параметром U , равным 3.6 и 5 эВ для состояний Pd и Co соответственно [23]. Модель сплава представляла из себя суперъячейку размером $3 \times 3 \times 3$ элементарных ячеек ГЦК-решетки Pd, в которой атомы Pd были замещены атомами Co в зависимости от заданной концентрации (рис. 1). Описанные параметры расчетов были апробированы в предыдущей работе, посвященной сплаву палладий–железо [24].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Для исследования влияния концентрации кобальта на индуцируемый магнитный момент число атомов примеси в ячейке увеличивали путем замещения атомов палладия. Следует отметить, что алгоритм программы VASP предполагает периодические граничные условия, соответственно, неупорядоченность сплава не учитывали. Взаимное расположение атомов примеси выбирали случайно так, чтобы распределение по ячейке было однородным.

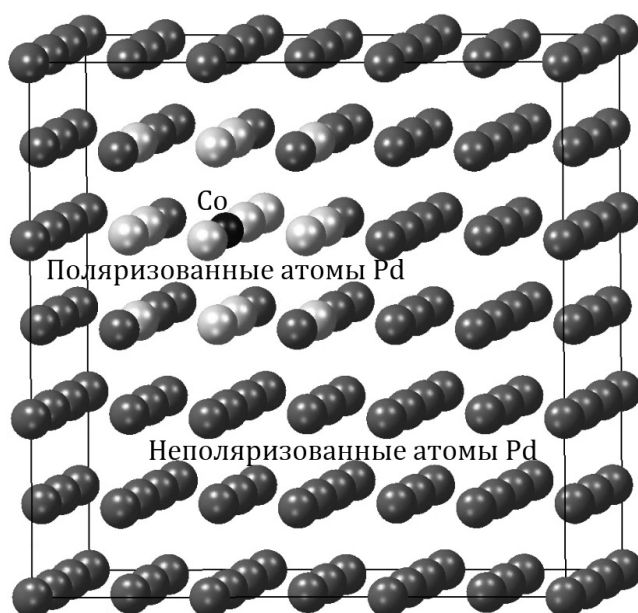


Рис. 1. Вид ячейки, используемой при моделировании. На 107 атомов палладия приходится один атом кобальта (для моделирования большей концентрации число атомов примеси увеличивалось). Ферромагнитная примесь поляризует атомы матрицы, находящиеся вблизи. На рисунке отмечены атомы палладия с наибольшими магнитными моментами.

В результате структурной оптимизации в рамках спин-поляризованного расчета система переходила из парамагнитного состояния в ферромагнитное. Атомы палладия, находящиеся в непосредственной близости от атомов кобальта, приобретали магнитный момент. Величина индуцируемого магнитного момента в зависимости от концентрации примеси показана на рис. 2. Также на этом рисунке для сравнения добавлены результаты экспериментальных работ по измерению магнитного момента и объемной намагниченности синтезированного образца. Можно видеть, что магнитный момент, приходящийся на атом примеси, зависит от концентрации обратным образом, т.е. при уменьшении концентрации он существенно растет. Результаты расчетов хорошо сопоставимы с экспериментальными данными для синтезированных пленок. Существенное отличие только в одной точке, соответствующей 1 ат. % Со. Причина расхождения может быть связана с тем, что в расчетах предполагается нулевая температура. Кроме того, для получения более точных значений требуется усреднение для нескольких конфигураций этой системы. Наконец, для объемной намагниченности была получена ожидаемая прямая зависимость, так как число атомов ферромагнетика растет с увеличением концентрации.

Расчеты показали, что, когда величина магнитного момента, рассчитанная на атом кобальта, в системе монотонно убывает с увеличением концентрации примеси, средний рассчитанный магнитный момент атома палладия имеет максимум на концентрационной зависимости. Пик приходится примерно на 6–7 ат. % Со (рис. 3). То есть имеется некая концентрация, которая вызывает

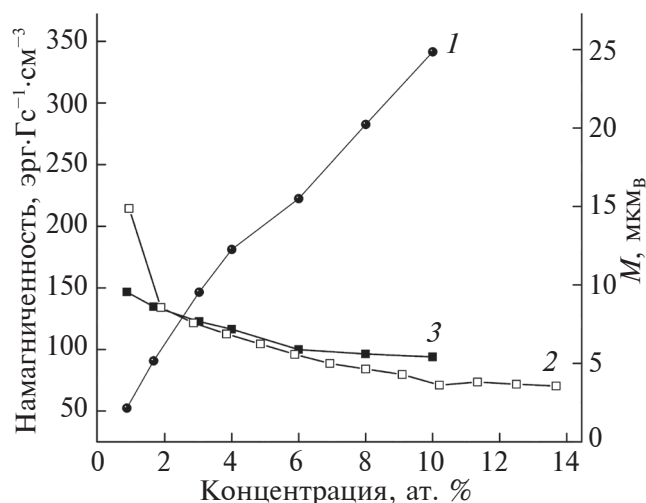


Рис. 2. Зависимости от концентрации примеси Со экспериментальной намагниченности (1) и индуцируемого магнитного момента на атом кобальта: расчет методом DFT (2); эксперимент (3).

появление максимальных магнитных моментов на атомах палладия. На атомах кобальта имеется минимум при тех же концентрациях (кривая 3). Полученная зависимость носит нетривиальный характер, причины таких зависимостей неизвестны. Таким образом, максимум на зависимости для палладия компенсируется минимумом магнитного момента на атомах кобальта. В сумме имеем монотонно убывающую зависимость (рис. 2), которая стремится к постоянному значению, равному магнитному моменту объемного кобальта. На рис. 4 показана зависимость магнит-

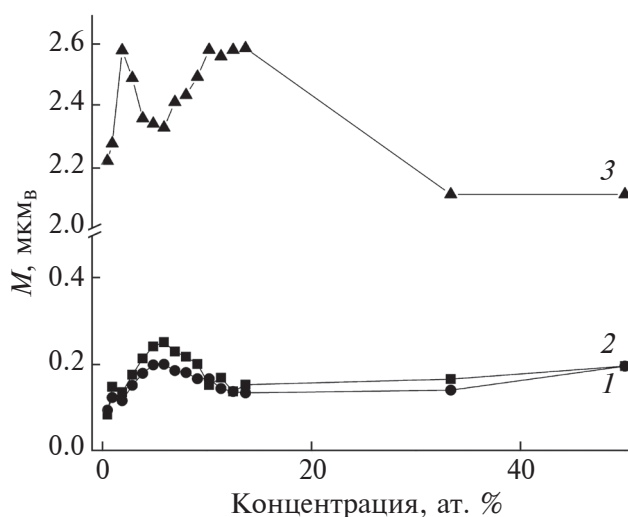


Рис. 3. Полученные с помощью расчетов методом DFT зависимости от концентрации ферромагнитной примеси кобальта индуцируемого магнитного момента на атомах палладия (среднее (1) и максимальное (2) значения), а также среднего магнитного момента на атомах кобальта (3).

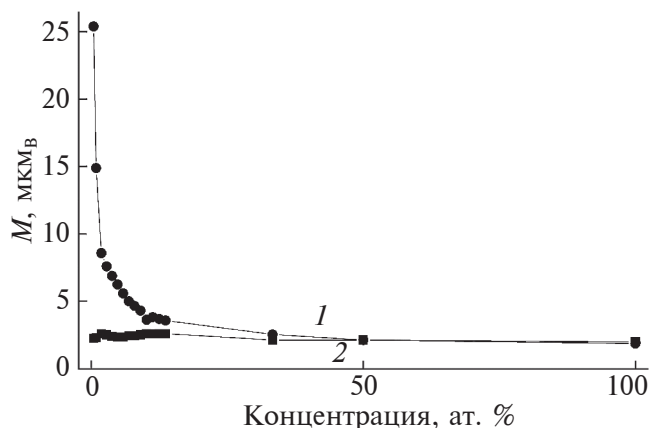


Рис. 4. Полученная с помощью расчетов методом DFT зависимость от концентрации ферромагнитной примеси: магнитного момента в системе палладий–кобальт, приходящегося на атом примеси (1); среднего магнитного момента на атоме кобальта (2).

ного момента, рассчитанного на атом примеси, при концентрациях до 100 ат. %.

Расчеты были также выполнены для концентрации примеси 0.5 ат. %. Для такого расчета ячейка была увеличена вдвое, число атомов в системе, соответственно, стало 216. В результате было получено еще большее значение 25 мкм_В. Однако следует отметить, что это значение требует проверок с помощью других конфигураций системы, а также расчетов, например, с более частым разбиением зоны Бриллюэна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования метод теории функционала плотности был успешно использован для описания системы палладий–кобальт. Обнаружено, что при малых концентрациях примеси магнитный момент принимает аномально большие значения. При больших концентрациях, более 10 ат. %, средний магнитный момент на атом примеси стремится к магнитному моменту объемного кобальта. Отметим хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных. DFT-расчеты показали интересные нелинейные концентрационные зависимости магнитных моментов кобальта и палладия, ранее не наблюдавшиеся.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-22-00629, <https://rscf.ru/project/22-22-00629/>). Вычислительные ресурсы предоставлены Лабораторией компьютерного дизайна новых материалов Казанского федерального университета в сотрудничестве с ЦОД АО “Атомдата-Иннополис”.

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fallot M.* // Ann. Phys. 1938. V. 11. P. 291. <https://www.doi.org/10.1051/anphys/193811100291>
2. *Crangle J.* // Philos. Mag. 1960. V. 5. P. 335. <https://www.doi.org/10.1080/14786436008235850>
3. *Nieuwenhuys G.J.* // Adv. Phys. 1975. V. 24. P. 515. <https://www.doi.org/10.1080/00018737500101461>
4. *Bagguley D.M.S., Robertson J.A.* // J. Phys. F: Met. Phys. 1974. V. 4. P. 2282. <https://www.doi.org/10.1088/0305-4608/4/12/023>
5. *Bagguley D.M.S., Crossley W.A., Liesegang J.* // Proc. Phys. Soc. 1967. V. 90. P. 1047. <https://www.doi.org/10.1088/0370-1328/90/4/316>
6. *Рязанов В.В.* // УФН. 1999. Т. 169. С. 920. <https://www.doi.org/10.3367/UFNr.0169.199908g.0920>
7. *Larkin T.I., Bol'ginov V.V., Stolyarov V.S., Ryazanov V.V., Vernik I.V., Tolpygo S.K., Mukhanov O.A.* // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. P. 222601. <https://www.doi.org/10.1063/1.4723576>
8. *Soloviev I.I., Klenov N.V., Bakurskiy S.V., Kupriyanov M.Y., Gudkov A.L., Sidorenko A.S.* // Beilstein J. Nanotechnol. 2017. V. 8. P. 2689. <https://www.doi.org/10.3762/bjnano.8.269>
9. *Esmaeili A., Yanilkin I.V., Gumarov A.I., Vakhirov I.R., Yusupov R.V., Tatarsky D.A., Tagirov L.R.* // Sci. China Mater. 2021. V. 64. P. 1246. <https://www.doi.org/10.1007/s40843-020-1479-0>
10. *Mohammed W.M., Yanilkin I.V., Gumarov A.I., Kiianov A.G., Yusupov R.V., Tagirov L.R.* // Beilstein J. Nanotechnol. 2020. V.11. P. 807. <https://www.doi.org/10.3762/bjnano.11.65>
11. *Yanilkin I.V., Mohammed W.M., Gumarov A.I., Kiianov A.G., Yusupov R.V., Tagirov L.R.* // Nanomaterials 2021. V. 11. P. 64. <https://www.doi.org/10.3390/nano11010064>
12. *Gumarov A.I., Yanilkin I.V., Yusupov R.V., Kiianov A.G., Tagirov L.R., Khaibullin R.I.* // Mater. Lett. 2021. V. 305. P. 130783. <https://www.doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130783>
13. *Gumarov A.I., Yanilkin I.V., Rodionov A.A., Gabbasov B.F., Yusupov R.V., Aliyev M.N., Tagirov L.R.* // Appl. Magn. Reson. 2022. V. 53. P. 875. <https://www.doi.org/10.1007/s00723-022-01464-0>
14. *Hohenberg P., Kohn W.* // Phys. Rev. 1964. V. 136. P. B864. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
15. *Kohn W., Sham L.J.* // Phys. Rev. 1965. V. 140. P. A1133. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
16. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
17. *Blöchl P.E.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 17953. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>
18. *Kresse G., Furthmüller J.* // Comp. Mater. Sci. 1996. V. 6. P. 15. [https://www.doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://www.doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
19. *Kresse G., Furthmüller J.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 11169. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
20. *Kresse G., Joubert D.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 1758. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
21. Medea version 3.7; Medea is a registered trademark of Materials Design, Inc., San Diego, USA.
22. *Dudarev S.L., Botton G.A., Savrasov S.Y., Humphreys C.J., Sutton A.P.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. № 3. P. 1505. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1505>
23. *Calderon C.E., Plata J.J., Toher C. et al.* // Comp. Mater. Sci. 2015. V. 108. P. 233. <https://www.doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.07.019>
24. *Piyanzina I., Gumarov A., Khaibullin R., Tagirov L.* // Crystals. 2021. V. 11. P. 1257. <https://www.doi.org/10.3390/cryst11101257>
25. *Himpel F.J., Ortega J.E., Mankey G.J., Willis R.F.* // Magn. Nanostructures, Adv. Phys. 1998. V. 47. P. 511. <https://www.doi.org/10.1080/000187398243519>

Study of the Influence of Ferromagnetic Impurity Concentration on Magnetic Properties of Binary Palladium–Cobalt Alloy

I. I. Gumarova^{1,*}, A. I. Gumarov¹, I. V. Yanilkin¹

¹*Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia*

^{*}*e-mail: iipiyanzina@kpfu.ru*

A comparative study of the magnetic properties of a palladium–cobalt alloy with an impurity content of up to 0.05 at. % was made using calculations based on the density functional theory and experimental methods. It was found that the alloys had ferromagnetic ordering, which depended on the impurity concentration. At very low concentrations, less than 1 at. %, the magnetic moment per impurity atom can reach 25 μ_B .

Keywords: impurity ferromagnetism, density functional theory, ferromagnetic impurity, cobalt, palladium.