

Теоретическое описание адсорбции ионов переходных металлов на металлических поверхностях с образованием субмонослойных ферромагнитных пленок

© М.В. Мамонова, Н.С. Морозов, В.В. Прудников

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,
Омск, Россия

E-mail: prudnikov@univer.omsk.su, mamonova@univer.omsk.su

(Поступила в Редакцию 23 декабря 2008 г.

В окончательной редакции 16 февраля 2009 г.)

В рамках метода функционала спиновой плотности впервые осуществлено описание влияния температуры и эффектов ферромагнитного упорядочения на адсорбцию ионов переходных металлов Fe, Co, Ni на парамагнитной медной подложке при образовании субмонослойной пленки. Выявлены условия образования устойчивых относительно островковой адсорбции магнитных монокатомных пленок при изменении параметра покрытия Θ . Рассмотрено четыре модельных случая распределения электронной плотности в зависимости от равновесного расстояния между пленкой и подложкой и равновесной толщины адсорбционного слоя. Показано, что учет эффектов ферромагнитного упорядочения оказывает существенное влияние на величину энергии адсорбции, приводя к ее заметному увеличению.

Работа поддержана грантом 2.1.1/930 программы „Развитие научного потенциала высшей школы“.

PACS: 68.43.Mn, 68.43.Hn

1. Введение

Ультратонкие магнитные пленки являются объектом интенсивных исследований, что во многом определяется возможностями применения ферромагнитных пленок в микроэлектронике и вычислительной технике в качестве магнитных носителей для записи и хранения информации в запоминающих устройствах [1–5]. Магнитные пленки обладают рядом уникальных особенностей, способствующих повышению плотности записи информации и быстродействия запоминающих устройств. На основе тонких магнитных пленок разрабатываются также конструкции различных управляемых устройств в СВЧ-диапазоне: фильтров, амплитудных модуляторов, ограничителей мощности, фазовых манипуляторов. Наряду с этим изучение физических свойств ферромагнитных пленок носит фундаментальный характер, обуславливая развитие как физики магнитных явлений, так и физики поверхностных явлений. К настоящему времени изучению магнитного упорядочения в ультратонких пленках Fe, Co, Ni посвящено множество экспериментальных работ [6], в которых установлено, что при некоторой эффективной толщине пленок в них устанавливается дальний ферромагнитный порядок. Однако природа и закономерности этого явления в ультратонких пленках остаются не вполне ясными. Основная трудность обобщения и адекватного описания экспериментальных результатов связана со сложным характером процесса роста таких пленок, морфология и свойства которых сильно зависят от множества факторов и, в частности, от типа подложки (материал, кристалличность, ориентация поверхности, ее чистота, температура и т.д.) и условий роста. Для того чтобы результаты эксперимента были воспроизводимы, необхо-

димо в ходе их выполнения тщательно контролировать множество параметров. Отметим, что в ходе экспериментальных исследований образования субмонослойных металлических пленок и распределения атомов металла на поверхности подложки были выявлены [6–8] эффекты выталкивания адсорбированными атомами металла атомов субстрата на поверхность с реализацией заместительной адсорбции, а также поверхностных фазовых переходов с образованием „островков“ из адсорбируемых атомов металла. Что же касается развития физических представлений о механизме образования устойчивых ультратонких пленок и установления в них магнитного порядка, то существенным моментом является учет топологии таких пленок, т.е. их строения с учетом геометрии и магнитных свойств „островков“, состоящих из атомов Fe, Co, Ni.

Настоящая работа посвящена теоретическому исследованию адсорбции магнитных ионов переходных металлов Fe, Co, Ni на металлических поверхностях парамагнитных материалов и выявлению условий образования ферромагнитных субмонослойных пленок. Рассматривается вопрос о влиянии магнитного упорядочения на энергетические характеристики адсорбции, исследуются условия реализации „островковой“ адсорбции в системе взаимодействующих магнитных атомов на металлической поверхности.

2. Основные уравнения и методика расчета

Рассмотрим полубесконечный металл со средней плотностью заряда n_1 , ограниченный бесконечной плоской поверхностью и занимающий область $z < -D$.

Пленка адсорбата с плотностью заряда n_2 и толщиной h занимает область $D < z < D + h$.

Между пленкой и подложкой в данной модели задается вакуумный зазор шириной $2D$. Положительный заряд фона, таким образом, оказывается распределенным в соответствии с соотношением

$$n_0(z) = n_1\theta(-z - D) + n_2\theta(z - D)\theta(D + h - z), \quad (1)$$

где $\theta(z)$ — ступенчатая функция. Решение линеаризованного уравнения Томаса–Ферми с использованием граничных условий, отражающих непрерывность потенциала $\varphi(z)$ и его первой производной $d\varphi/dz$ при $z = \pm D$ и $z = D + h$, а также условия конечности потенциала при $z \rightarrow \pm\infty$ позволяет при связи $\varphi(z) = -4\pi n(z)/\beta^2$ получить следующее выражение для плотности электронного распределения $n(z)$ в системе:

$$\begin{cases} n(z) = n_1 [1 - 0.5e^{\beta(z+D)} + 0.5n_2 e^{\beta(z-D)}(1 - e^{-\beta h})], & z < -D, \\ n(z) = 0.5n_1 e^{-\beta(z+D)} \frac{\beta^2}{4\pi} + 0.5n_2 e^{\beta(z-D)}(1 - e^{-\beta h}), & |z| < D, \\ n(z) = n_2 [1 - 0.5e^{\beta(z-D-h)} - 0.5(n_2 - n_1 e^{-2\beta h})e^{-\beta(z-D)}], & D < z < D + h, \\ n(z) = 0.5e^{-\beta(z-D-h)} \times [n_1 e^{-\beta(2D+h)} - n_2 e^{-\beta h} + n_2], & z > D + h. \end{cases} \quad (2)$$

Здесь β — вариационный параметр. Величина $1/\beta$ представляет собой характерную толщину поверхностного слоя, на которой резко меняется электронная плотность. Определим межфазную энергию взаимодействия, приходящуюся на единицу площади контакта, как интеграл по z от объемной плотности свободной энергии электронного газа

$$\sigma_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \{f[n(z, \beta)] - f[n_0(z)]\} dz. \quad (3)$$

В рамках модели „желе“ объемная плотность свободной энергии неоднородного электронного газа может быть представлена в виде градиентного разложения [9]

$$\begin{aligned} f[n(z)] &= w_0[n(z)] + w_2[n(z), |\nabla n(z)|^2] \\ &+ w_4[n(z), |\nabla n(z)|^4] - T(s_{\text{id}} + s_{\text{order}}), \end{aligned} \quad (4)$$

где

$$w_0[n(z)] = w_{\text{kin}} + w_{\text{Cl}} + w_x + w_c \quad (5)$$

— плотность энергии однородного электронного газа, включающая последовательно кинетическую, электростатическую, обменную и корреляционную энергии, s_{id} , s_{order} — энтропийные вклады в свободную энергию, учитывающие соответственно температурные изменения в энтропии для электронного газа и эффекты магнитного упорядочения в электронной подсистеме.

При рассмотрении магнитоупорядоченного состояния в металлах в рамках модели коллективизированных электронов учитывается перераспределение электронов по одночастичным состояниям за счет влияния возникающего внутреннего магнитного поля обменной природы [10]. При этом электронная плотность квазичастиц со спином „вверх“ n_+ оказывается отличной от электронной плотности квазичастиц со спином „вниз“ n_- . Распределение квазичастиц каждой из подсистем по электронным состояниям может быть охарактеризовано своим уровнем Ферми с энергией $\varepsilon_{F+/-}(n_{+/-})$. Тогда кинетическая энергия электронной системы будет иметь следующий вид (в атомных единицах):

$$\begin{aligned} w_{\text{kin}}(z) &= 0.3(6\pi^2)^{2/3} \{n_+^{5/3}(z) + n_-^{5/3}(z)\} \\ &+ k_B \left(\frac{\pi^2}{4}\right) k_B T \left\{ \frac{n_+(z)}{\varepsilon_{F+}} + \frac{n_-(z)}{\varepsilon_{F-}} \right\}, \end{aligned} \quad (6)$$

кулоновская энергия

$$w_{\text{Cl}} = 0.5\varphi(z)n(z), \quad (7)$$

обменная энергия

$$w_x = -0.75(6/\pi)^{1/3} \{n_+^{4/3}(z) + n_-^{4/3}(z)\}, \quad (8)$$

корреляционная энергия

$$w_c = -0.056 \frac{n_-^{1/3}(z)n_+(z)}{0.079 + n_-^{1/3}(z)} - 0.056 \frac{n_+^{1/3}(z)n_-(z)}{0.079 + n_+^{1/3}(z)}. \quad (9)$$

Плотности n_+ и n_- могут быть выражены через относительную намагниченность $m(T) = M(T)/M(T=0)$ электронов следующим образом:

$$n_{+/-}(z) = n(z) \frac{1 \pm m}{2},$$

$$n_{+/-}(z) = \int N(\varepsilon) f(\varepsilon \mp \lambda m) d\varepsilon, \quad (10)$$

где $N(\varepsilon)$ — плотность электронных состояний, $f(\varepsilon)$ — функция распределения Ферми–Дирака, λ — параметр обмена для коллективизированных электронов.

Энтропийные вклады в свободную энергию задаются выражениями

$$s_{\text{id}} = k_B \left(\frac{\pi^2}{2}\right) k_B T \left(\frac{n_+(z)}{\varepsilon_{F+}} + \frac{n_-(z)}{\varepsilon_{F-}}\right),$$

$$\begin{aligned} s_{\text{order}} &= k_B \frac{n(z)}{2} \\ &\times [\ln 4 - (1+m) \ln(1+m) - (1-m) \ln(1-m)]. \end{aligned} \quad (11)$$

Градиентные поправки к плотности кинетической и обменно-корреляционной энергий, учитывающие неод-

нородность электронного газа в приповерхностной области, определяются соотношениями

$$w_2 = \sum_{n=n_-,n_+} \frac{1}{72} \frac{|\nabla n|^2}{n} + w_{2,xc}[n, |\nabla n|^2],$$

$$w_{2,xc}[n_{+/-}] = \frac{A(n_{+/-})B^2(n_{+/-})|\nabla n_{+/-}|^2}{3^{4/3}\pi^{5/3}n_{+/-}^{4/3}},$$

$$A(n_{+/-}) = 0.4666 + 0.3735k_{F+/-}^{-2/3}(n_{+/-}),$$

$$B(n_{+/-}) = -0.0085 + 0.3318k_{F+/-}^{1/5}(n_{+/-}),$$

$$k_{F+/-}(n_{+/-}) = (3\pi^2 n_{+/-})^{1/3}, \quad (12)$$

где первое слагаемое в w_2 — поправка на неоднородность для кинетической энергии, а $w_{2,xc}$ обозначает поправку на неоднородность для обменной и корреляционной энергий в приближении Вашишты–Сингви (VS), k_F — фермиевский волновой вектор. Приближение VS является наиболее употребимым для большинства металлов. Как показано в работах [11–13], с целью улучшения количественного согласия значений поверхностной и межфазной энергий для переходных и благородных металлов необходимо при расчетах поверхностных характеристик для данных металлов осуществлять учет также и членов четвертого порядка по степеням градиента $n(z)$ к плотности кинетической и обменно-корреляционной энергий

$$w_4(z) = w_{4,kin}(z) + w_{4,xc}(z),$$

$$w_{4,kin} = \sum_{n=n_-,n_+} \frac{1.336}{540(3\pi^2 n)^{3/2}} \times \left[\left(\frac{\nabla^2 n}{n} \right)^2 - \frac{9}{8} \left(\frac{\nabla^2 n}{n} \right) \frac{|\nabla n|^2}{n} + \frac{1}{3} \frac{|\nabla n|^4}{n} \right],$$

$$w_{4,xc} = \sum_{n=n_-,n_+} 1.98 \cdot 10^{-5} \exp(-0.2986n^{-0.26}) \left(\frac{\nabla^2 n}{n} \right)^2. \quad (13)$$

Учет дискретности в распределении ионов приводит к поправкам в электростатической энергии взаимодействия за счет как ион-ионного, так и электрон-ионного взаимодействий. В результате межфазную энергию взаимодействия можно записать в виде

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_{ei} + \sigma_{ii}, \quad (14)$$

где σ_0 — вклад от электронной системы в рамках модели „желе“, σ_{ii} — поправка к энергии электростатического взаимодействия ионов, σ_{ei} — поправка к энергии, связанная с разностью в электростатическом взаимодействии электронов с дискретными ионами и однородным фоном „желе“. Для вычисления σ_{ii} можно

воспользоваться методом, предложенным в работе [12],

$$\sigma_{ii} = \sqrt{3} \frac{Z_1^2}{c_1^3} \exp\left(-\frac{4\pi d_1}{\sqrt{3}c_1}\right) + 2\sqrt{3} \frac{Z_2^2}{c_2^3} \exp\left(\frac{-4\pi h}{\sqrt{3}c_2}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{4\pi h}{\sqrt{3}c_2}\right)\right) - 2\sqrt{3} \frac{Z_1 Z_2}{(c_1 c_2)^{3/2}} \left(-\frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{d_1 + D}{c_1} + \frac{h + D}{c_2}\right)\right) \times \left(1 - \exp\left(-\frac{4\pi h}{\sqrt{3}c_2}\right)\right), \quad (15)$$

где Z_1, Z_2 — заряды ионов, c_1 — расстояние между ближайшими ионами подложки в плоскостях, параллельных поверхности, c_2 — расстояние между ближайшими ионами в слое адсорбата. Электрон-ионная составляющая поверхностной энергии σ_{ei} задается, согласно [14], выражением

$$\sigma_{ei} = \frac{2\pi}{\beta^2} \left[(n_1^2 - n_1 n_2 e^{-2\beta D} (1 - e^{-\beta h})) \times \left(1 - \frac{\beta d_1 e^{-\beta d_1/2}}{1 - e^{-\beta d_1}} \operatorname{ch}(\beta r_{c1})\right) + (2n_2^2 - n_1 n_2 e^{-2\beta D}) \times (1 - e^{-\beta h}) \left(1 - \frac{\beta h e^{-\beta h/2}}{1 - e^{-\beta h}} \operatorname{ch}(\beta r_{c2})\right) \right], \quad (16)$$

r_{c1} и r_{c2} — радиусы обрезания псевдопотенциала Ашкрофта для ионов подложки и пленки, d_1 — расстояние между ионными плоскостями материала подложки.

Хотя равновесное распределение намагниченности в системе может быть определено из термодинамического требования минимальности межфазной энергии взаимодействия

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial m}\right) = 0, \quad (17)$$

однако в настоящей работе для получения более адекватных количественных значений поверхностных характеристик с учетом эффектов магнитного упорядочения в пленке адсорбата предлагается применить известную температурную зависимость для относительной намагниченности m в приближении молекулярного поля, получаемую из решения уравнения [10]

$$m = B_S(3mST_c/(S+1)T),$$

определяемого функцией Бриллюэна

$$B_S(x) = \frac{2S+1}{2S} \operatorname{cth}\left\{\frac{2S+1}{2S}x\right\} - \frac{1}{2S} \operatorname{cth}\left\{\frac{x}{2S}\right\}, \quad (19)$$

где S — спиновый момент магнитных ионов, T_c — температура Кюри. Хотя соотношение (18) было введено для описания магнитных свойств локализованных спинов, но в отличие от соотношений, получаемых в теории Стонера для ферромагнетизма коллективизированных электронов, оно позволяет достаточно хорошо описывать наблюдаемую температурную зависимость относительной намагниченности ферромагнетиков

(в частности, переходных металлов Fe, Co, Ni при спи-
нах $S_{\text{Fe}} \cong 1.11$, $S_{\text{Co}} \cong 0.86$, $S_{\text{Ni}} \cong 0.30$, соответствующих
эффективным дробным магнитным моментам ионов в
данных металлах [10]), за исключением критической
флуктуационной области и области низких температур,
в которой для описания $m(T)$ применимо спин-волновое
приближение. Использование функционального соотно-
шения (18) обусловлено также тем, что в настоящей
работе мы не ставим задачи обоснования ферромагне-
тизма субмонослойных пленок и определения основных
характеристик их магнитного упорядочения, а исследуем
влияние ферромагнетизма на адсорбционные свойства
данных пленок, что оправдывает используемый феноме-
нологический подход с более реалистическим поведени-
ем намагниченности в области конечных температур, не
даваемым теорией Стонера [15].

Критическая температура магнитного упорядочения
моноатомной пленки зависит от параметра покрытия Θ ,
т.е. $T_c^{(s)}(\Theta)$, и отличается от критической температуры
магнетика в объеме $T_c^{(b)}$. Оценка $T_c^{(s)}(\Theta)$ в приближении
молекулярного поля может быть осуществлена следую-
щим образом:

$$T_c^{(s)} \cong \Theta T_c^{(b)} \frac{z_{\text{surf}}}{z_{\text{bulk}}}, \quad (20)$$

где z_{surf} — число ближайших соседей в ферромаг-
нитной пленке, а z_{bulk} — в объемном ферромагне-
тике (использовано известное соотношение [10] для
 $T_c = 2zJS(S+1)/3k_B$, которое при $\Theta = 1$ непосред-
ственно дает $T_c^{(s)}(\Theta)/T_c^{(b)} = z_{\text{surf}}/z_{\text{bulk}}$, а с использова-
нием соотношений (24) и (26) приходим к (20) для
субмонослойных пленок). При этом в качестве критиче-
ской температуры магнитного упорядочения объемного
ферромагнетика $T_c^{(b)}$ предлагается воспользоваться его
экспериментальным значением.

В соответствии с методом функционала плотности
величина вариационного параметра β в пробной функ-
ции (2) находится из требования минимальности полной
межфазной энергии системы, т.е.

$$\left(\frac{\partial \sigma(\beta, D)}{\partial \beta} \right)_{\beta=\beta_{\min}} = 0. \quad (21)$$

Решение уравнения (21) задает значения параметра
 β_{\min} как функцию величины зазора и структурных па-
раметров для подложки и покрытия. Итогом решения
данной вариационной задачи является полная межфазная
энергия системы: $\sigma(\beta_{\min}(l), l)$. Зная ее, легко найти энер-
гию адгезии системы как работу, которую необходимо
совершить для удаления подложки и пленки друг от
друга на бесконечность, т.е.

$$E_a(2D) = \sigma(\infty) - \sigma(2D). \quad (22)$$

Энергия адгезии используется для расчета энергии ад-
сорбции системы. Энергию адсорбции можно измерять

экспериментально. Ее мерой является теплота испаре-
ния адсорбированных атомов, которая соответствует ра-
боте, необходимой для удаления адсорбированной части-
цы с поверхности подложки. В связи с этим за энергию
адсорбции может быть выбрана величина удельной энер-
гии адгезии, приходящейся на один адсорбированный
атом,

$$E_{\text{ads}} = E_a/n_{s2}, \quad (23)$$

где поверхностная концентрация атомов пленки n_{s2} яв-
ляется функцией параметров c_1 и c_2 , характеризующих
симметрию поверхности подложки и расположение ато-
мов в пленке. Поверхностная концентрация n_{s2} является
также функцией параметра Θ , определяющего степень
заполнения адатомами поверхности подложки,

$$\Theta = n_{s2}/n_{s1}, \quad (24)$$

где n_{s1} характеризует поверхностную концентрацию ато-
мов подложки. Степень заполнения Θ задается таким об-
разом, чтобы при $\Theta = 1$ число адатомов равнялось числу
атомов на поверхностной грани подложки. Электронную
плотность пленки в соответствии с работой Лэнга [16]
можно представить в виде

$$n_2(\Theta, h) = Z_2 n_{s2}(\Theta)/h. \quad (25)$$

В настоящей работе полагается, что адатомы, располага-
ясь на субстрате, повторяют симметрию его поверхност-
ной грани. В этом случае параметр заполнения Θ можно
выразить через параметры c_1 и c_2 ,

$$\Theta = \frac{c_1^2}{c_2^2}. \quad (26)$$

С использованием соотношений (24)–(26) при расчете
суммарной межфазной энергии могут быть выделены
энергетические характеристики адсорбции как функции
параметра заполнения Θ , толщины пленки h и величины
зазора между подложкой и адсорбированной пленкой D .

При изучении влияния ферромагнитного упорядоче-
ния на величину энергии адсорбции было рассмотрено
четыре модельных варианта.

1) Случай с отсутствием зазора между подложкой и
пленкой ($D = 0$) и фиксированной толщиной пленки
($h = d_2 = \text{const}$), задаваемой объемным значением меж-
плоскостного расстояния d_2 для адсорбируемого ме-
талла. Данный подход является классическим в теории
адсорбции.

2) Случай с фиксированной толщиной пленки ($h = d_2$
 $= \text{const}$), но равновесным зазором $D = D_{\min}$. D_{\min}
находится из минимума полной межфазной энергии
 $\sigma(\beta_{\min}, \Theta, D_{\min})$. Введение равновесного вакуумного за-
зора моделирует эффективное влияние атомарной шеро-
ховатости подложки при использовании, как в настоя-
щей работе, одномерного варианта метода функционала
электронной плотности $n(z)$. При D_{\min} сила адгези-
онного взаимодействия между подложкой и пленкой,
приходящаяся на единицу площади межфазной границы

раздела, $F_a(D_{\min}) = 0$. Это позволяет определить равновесные состояния системы при заданном заполнении поверхности адатомами.

Нами был также осуществлен учет релаксации толщины пленки h , задаваемой в виде

$$h = d_2 + \gamma, \tag{27}$$

где γ — вариационный параметр, характеризующий релаксацию толщины пленки и определяемый из минимума полной межфазной энергии. Введение данных эффектов моделирует влияние потенциала, создаваемого ионами подложки, на распределение ионов адсорбата по совокупности энергетически неэквивалентных положений ионов на поверхности (например, междоузельные положения и положения ионов адсорбата над ионами подложки) при одномерном варианте метода функционала электронной плотности $n(z)$. Это позволяет выделить еще два случая.

3) Случай с отсутствием зазора между подложкой и пленкой ($D = 0$), но равновесной толщиной пленки $h = h_{\min}$, определяемой по формуле (27) при известном значении вариационного параметра γ_{\min} .

4) Случай с равновесным зазором $D = D_{\min}$ и равновесной толщиной пленки $h = h_{\min}$. Их значения находятся из минимума полной межфазной энергии $\sigma(\beta_{\min}, \gamma_{\min}, \Theta, D_{\min})$. Данный подход позволяет предсказывать образование устойчивых покрытий или указывать на их отсутствие.

3. Анализ результатов расчета характеристик адсорбции

В настоящей работе нами были осуществлены расчеты энергии адсорбции ионов Fe, Co и Ni на подложке из меди при различных ориентациях ее поверхностной грани. Однако проведенные в обобщенных условиях четвертого модельного случая исследования зависимости межфазной энергии от параметра покрытия Θ , изменяющегося в интервале $0.2 \leq \Theta \leq 1$, выявили невозможность образования устойчивых монослойных пленок из Fe, Co и Ni на плотноупакованных поверхностных гранях (111) и (100) медной подложки (отсутствует минимум в межфазной энергии). Было показано, что минимум в межфазной энергии, а следовательно, образование субмонослойных пленок Fe, Co и Ni может осуществляться лишь на „рыхлых“ гранях медной подложки ((110) и с более высокими индексами Миллера). Это обосновывает наблюдаемую лишь „островковую“ адсорбцию ионов металлов на плотноупакованных гранях металлических поверхностей [6–8]. Далее приводятся результаты расчета энергии адсорбции ионов Fe, Co и Ni на рыхлой грани (110) медной подложки для всех четырех модельных случаев.

На рис. 1 представлены результаты расчета энергии адсорбции ионов железа (рис. 1, a), кобальта (рис. 1, b) и никеля (рис. 1, c) на поверхностной грани (110) меди

в рамках первого модельного случая. В соответствии с соотношением (20) температура ферромагнитного фазового перехода в пленке железа при параметре покрытия $\Theta = 1$ оценивается $T_c^{(s)}(\Theta = 1) = 521$ К, в

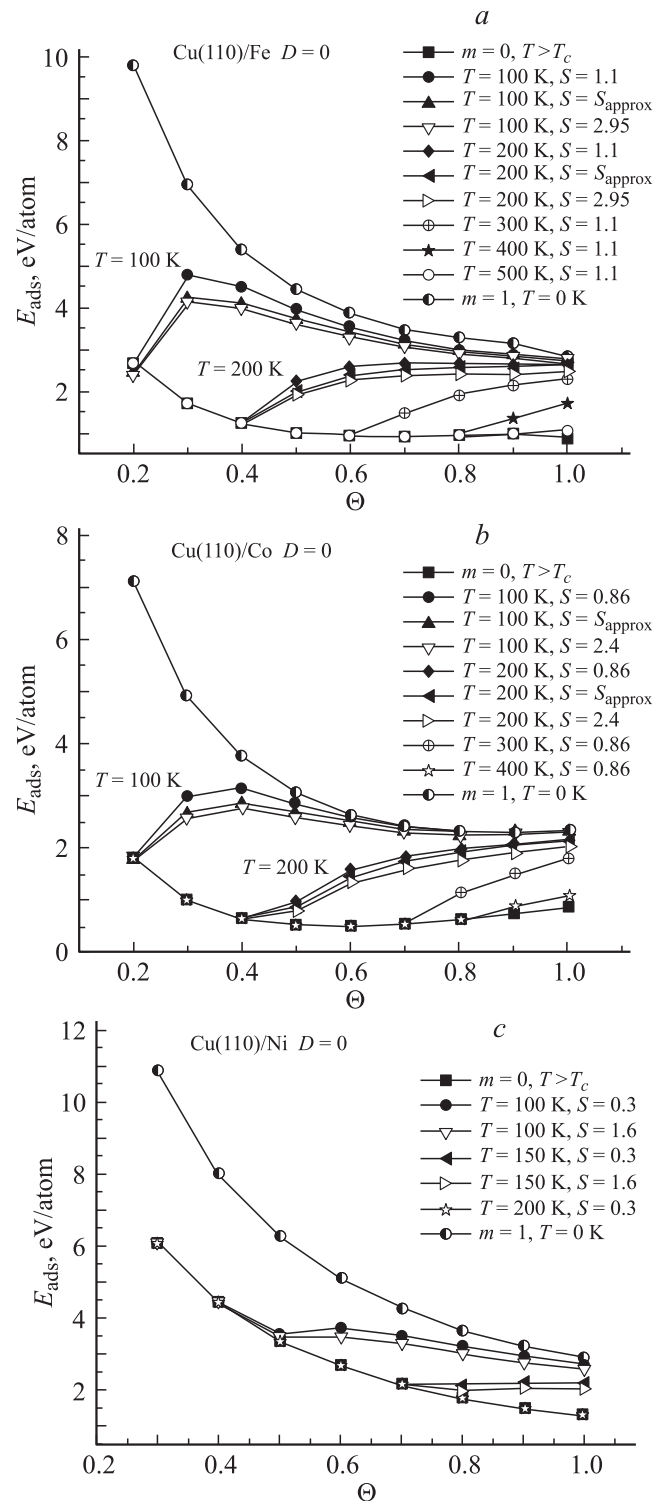


Рис. 1. Зависимость энергии адсорбции от параметра покрытия Θ для систем Cu(110)/Fe (a), Cu(110)/Co (b) и Cu(110)/Ni (c) при рассмотрении в рамках первого модельного случая.

пленке кобальта $T_c^{(s)}(\Theta = 1) = 464$ К и пленке никеля $T_c^{(s)}(\Theta = 1) = 209$ К. Из рисунков видно, что учет эффектов ферромагнитного упорядочения вносит существенный вклад в изменение энергии адсорбции. Энергия адсорбции в парамагнитной фазе ($m = 0$) значительно меньше энергии полностью упорядоченной ферромагнитной фазы ($m = 1$). Так, различия в энергиях парамагнитного и ферромагнитного ($T = 0$ К) состояний для систем железо–медь, кобальт–медь и никель–медь (при параметре покрытия $\Theta = 1$) оказываются около 2–3 эВ. Это свидетельствует о том, что образование ферромагнитной пленки на поверхности подложки значительно увеличивает энергию адсорбции по сравнению с парамагнитной пленкой.

Расчеты показывают, что энергия адсорбции для ионов Ni на медной подложке при всех параметрах напыления T и Θ характеризуется большими значениями, чем для ионов Fe и Co, что отражает лучшую адгезию пленок никеля к меди по сравнению с пленками железа и кобальта на той же медной подложке.

Из рис. 1, *a–c* видно, что с понижением температуры относительно температуры ферромагнитного фазового перехода T_c энергия адсорбции демонстрирует быстрый рост с увеличением Θ от ее значений в парамагнитной фазе к значениям, соответствующим энергии адсорбции для полностью упорядоченного состояния пленки с $m = 1$. Рассмотрение первого модельного случая показывает, что во всем диапазоне изменения Θ реализуется условие существования сплошной моноатомной пленки адсорбата на грани (110).

Значения эффективных спинов магнитных ионов Fe, Co и Ni в соответствующих металлах ($S_{Fe} \cong 1.11$, $S_{Co} \cong 0.86$, $S_{Ni} \cong 0.30$) были использованы нами в качестве параметров расчета, но в области малых $\Theta = 0.2–0.4$ и низких температур предпочтительными для расчетов могут оказаться значения спинов для изолированных ионов с $S_{Fe} \cong 2.95$, $S_{Co} \cong 2.4$, $S_{Ni} \cong 1.6$. На рис. 1, *a–c* приведены результаты расчетов энергии адсорбции ионов Fe и Co при $T = 100$ и 200 К, а ионов Ni при $T = 100$ и 150 К при спинах изолированных ионов, а также при использовании для эффективных спинов в Fe и Co линейной экстраполяции по Θ от их значений в металлах при $\Theta = 1$ к значениям в изолированных ионах при $\Theta = 0.2$. Видно, что использование значений спинов для изолированных ионов сказывается лишь для ионов Fe и Co при $T = 100$ К, приводя к понижению энергии адсорбции на величину $\Delta E_{ads} \leq 0.5$ эВ при $\Theta = 0.3–0.4$.

На рис. 2 представлены результаты расчета энергии адсорбции ионов тех же металлов в рамках второго модельного случая. Видно (рис. 2, *a*), что в отличие от первого случая устойчивая субмонослойная пленка для железа при температурах $T = 200$ и 300 К образуется лишь при $\Theta < 0.46$ и $\Theta < 0.72$ соответственно, а при Θ , больших данных значений, энергетически более выгодной оказывается „островковая“ адсорбция магнитных ионов железа. При температурах $T = 400$ и 500 К об-

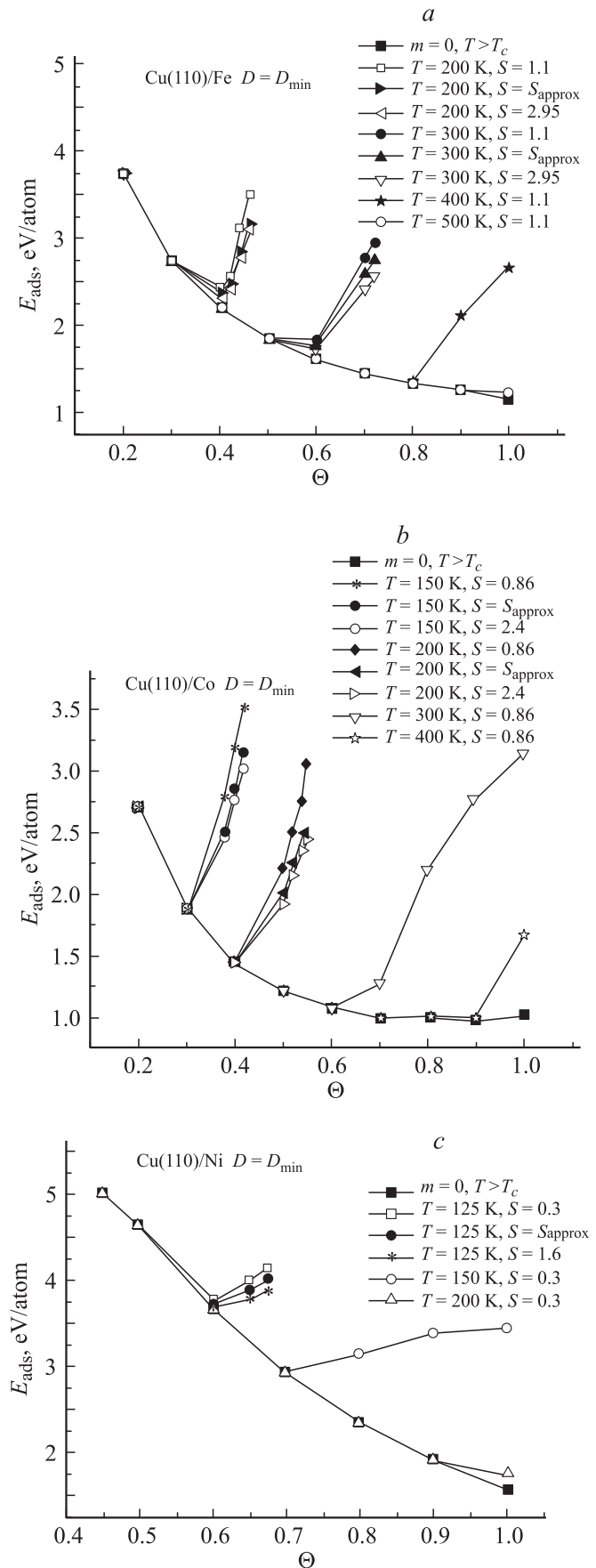


Рис. 2. То же, что на рис. 1, для второго модельного случая.

разуется устойчивое покрытие во всем диапазоне значений параметра Θ . Для температур 200–500 К энергия адсорбции сначала убывает с ростом параметра Θ в области, где удельная намагниченность пленки равна нулю (в данной области графики сливаются с графиком, соответствующим $m = 0$ $T > T_c$), а при отличной от нуля удельной намагниченности энергии адсорбции начинает резко возрастать с ростом Θ . Для пленки кобальта предсказываются аналогичные эффекты (рис. 2, b): для температур $T = 150$ и 200 К устойчивая магнитоупорядоченная пленка образуется лишь при $\Theta < 0.42$ и $\Theta < 0.55$ соответственно, а при Θ , больших данных значений, энергетически более выгодной оказывается „островковая“ адсорбция; для $T = 300$ и 400 К устойчивое покрытие кобальта образуется во всем диапазоне значений параметра Θ . Для пленки никеля (рис. 2, c) при температуре $T = 125$ К устойчивая магнитоупорядоченная пленка образуется при $\Theta < 0.675$ (уже при $T \leq 120$ К ферромагнитная составляющая в E_a пропадает), а при Θ , больших данных значений, энергетически более выгодной оказывается „островковая“ адсорбция; для температур $T = 150$ и 200 К устойчивое покрытие образуется во всем диапазоне значений параметра Θ . При этом в области малых Θ , где удельная намагниченность пленки равна нулю, энергия адсорбции убывает с ростом Θ , а затем, начиная с некоторых значений Θ ($\Theta = 0.7$ для $T = 150$ К и $\Theta = 0.9$ для $T = 200$ К), ее поведение меняется за счет эффектов ферромагнитного упорядочения в пленке (энергия адсорбции растет с увеличением Θ для $T = 150$ К).

На рис. 2 представлены также результаты использования в расчетах значений спинов для изолированных ионов и процедуры линейной экстраполяции по Θ эффективных спинов магнитных ионов для системы Cu(110)/Fe при $T = 200$ и 300 К (рис. 2, a), для системы Cu(110)/Co при $T = 150$ и 200 К (рис. 2, b), для системы Cu(110)/Ni при $T = 125$ К (рис. 2, c). Для пленок железа учет данных эффектов приводит к изменениям энергии адсорбции $\Delta E_{ads} \cong 0.4$ eV для $T = 300$ К при $\Theta = 0.72$ и $\Delta E_{ads} \cong 0.3$ eV для $T = 200$ К при $\Theta = 0.46$, для пленок кобальта приводит к изменениям $\Delta E_{ads} \cong 0.6$ eV для $T = 200$ К при $\Theta = 0.55$ и $\Delta E_{ads} \cong 0.3$ eV для $T = 150$ К при $\Theta = 0.44$, для пленок никеля — к $\Delta E_{ads} \cong 0.3$ eV для $T = 125$ К при $\Theta = 0.67$. Однако для области малых значений параметра покрытия $\Theta = 0.2–0.4$, в которой имеет смысл проводить учет данных эффектов, изменения ΔE_{ads} не превышают значений 0.3 eV для пленок железа и кобальта. В остальных случаях изменения энергии адсорбции слишком малы или лежат в области достаточно больших Θ , где эффективные спины магнитных ионов отражают коллективный характер взаимодействия и принимают такие же значения, как в соответствующих металлах.

На рис. 3, 4 представлены результаты расчетов E_{ads} для третьего и четвертого модельных вариантов описания адсорбции. Видно, что в данных случаях устойчивое субмонослойное покрытие образуется лишь в очень

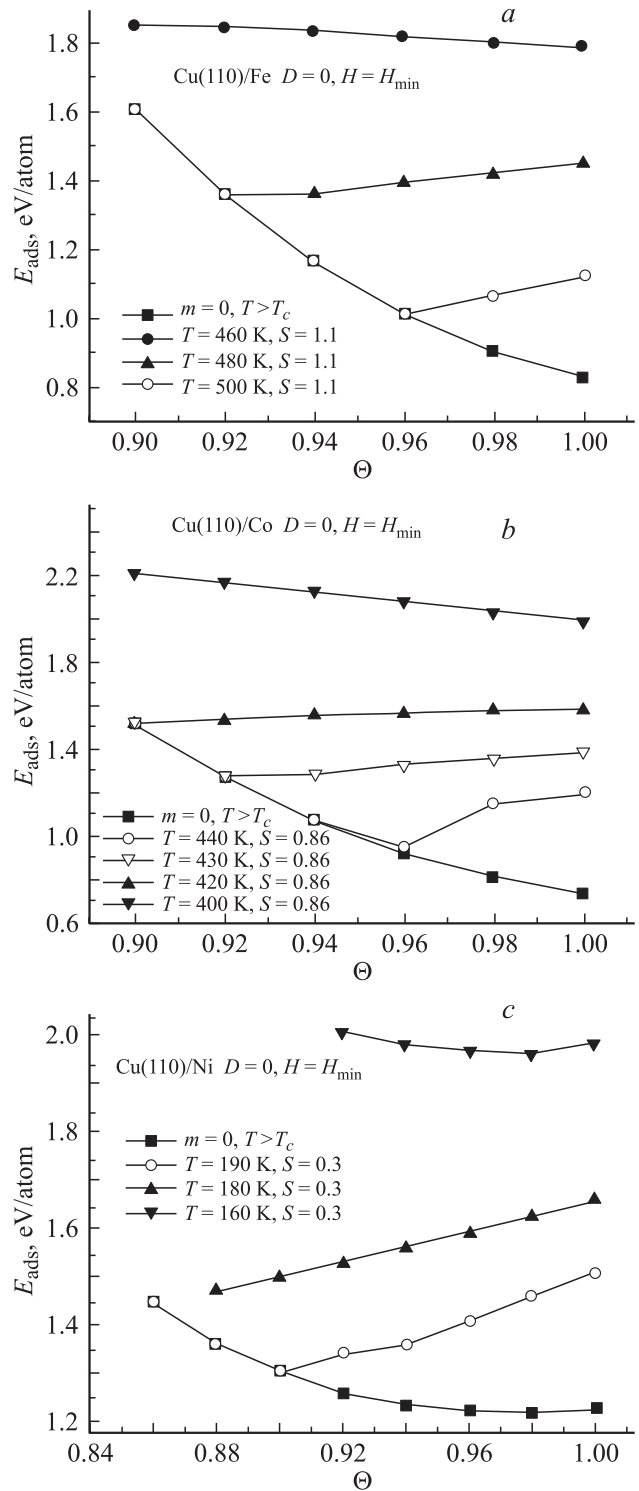


Рис. 3. То же, что на рис. 1, для третьего модельного случая.

узком интервале изменения Θ : от $\Theta = 0.90–0.92$ до 1 для пленки железа, от $\Theta = 0.90–0.96$ до 1 для пленки кобальта, от $\Theta = 0.86–0.96$ до 1 для пленки никеля. Кроме того, температуры, при которых возможно образование устойчивого монослойного покрытия, достаточно высоки и близки к критической температу-

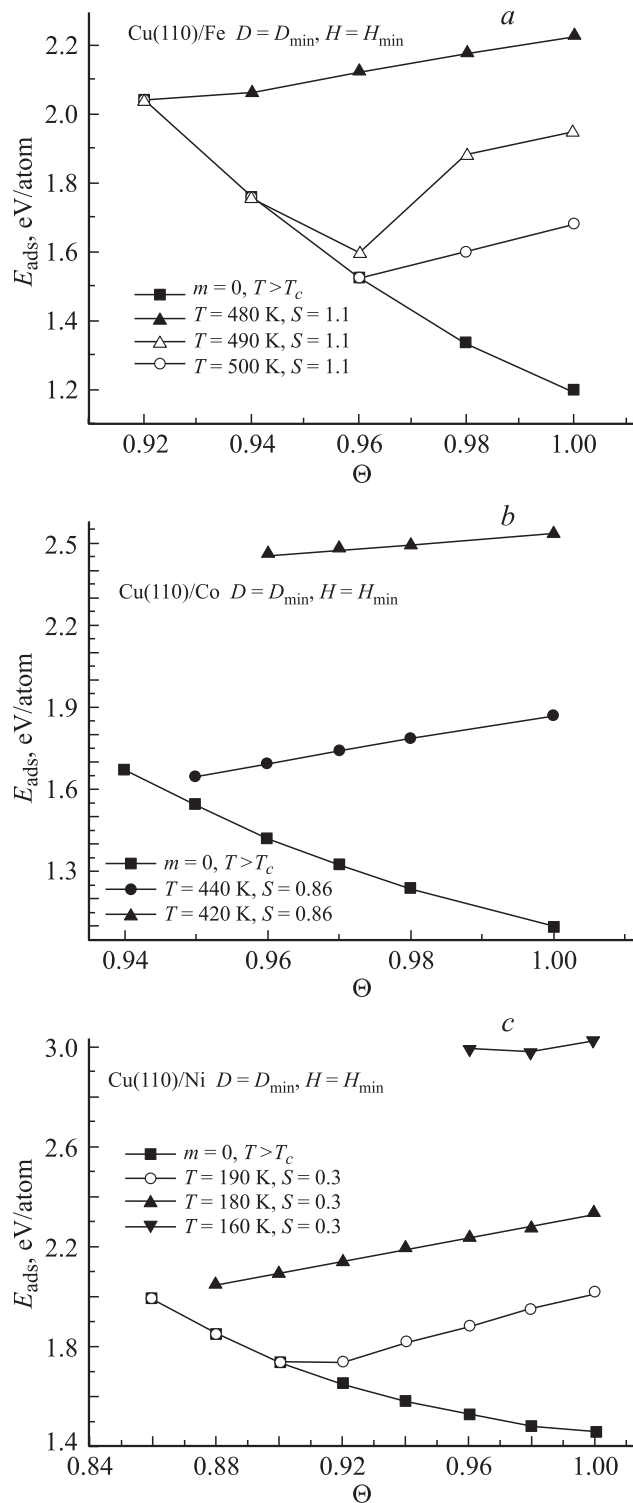


Рис. 4. То же, что на рис. 1, для четвертого модельного случая.

ре. Например, минимальная температура, при которой наблюдается образование устойчивой моноатомной магнитной пленки железа, для третьего модельного случая составляет 460 К, а для четвертого случая — 480 К, в то время как для пленки кобальта — 400 К (третий случай) и 420 К (четвертый случай), для пленки никеля — 160 К

для третьего и четвертого случаев. В остальном диапазоне изменения параметра покрытия Θ и для температур более низких, чем отмечено выше, предсказывается реализация энергетически более выгодной островковой адсорбции.

4. Основные результаты

Анализ результатов проведенных исследований позволяет сделать следующие выводы.

1) Образование устоячивых субмонослойных пленок ферромагнитных металлов может осуществляться лишь на рыхлых гранях металлических подложек, что обосновывает наблюдаемую лишь „островковую“ адсорбцию ионов металла на плотноупакованных гранях металлических поверхностей.

2) Учет эффектов ферромагнитного упорядочения в моноатомной адсорбируемой пленке из переходных металлов оказывает существенное влияние на величину энергии адсорбции, приводя к ее заметному увеличению.

3) Адсорбция ионов переходных металлов на металлической подложке при равновесной толщине пленки и равновесном межфазном зазоре приводит к образованию устойчивой моноатомной ферромагнитной пленки лишь в узком интервале температур, близких к температуре магнитного фазового перехода, и при значениях параметра покрытия Θ , близких к единице. В остальном диапазоне значений параметра Θ и при температурах существенно ниже температуры фазового перехода предсказывается осуществление энергетически более выгодной „островковой“ адсорбции.

Дальнейшее развитие данной методики позволит осуществить описание более сложных процессов активированной адсорбции. При реализации явления активированной адсорбции происходит перемешивание адсорбируемых атомов и атомов подложки в приповерхностном слое. При этом установлено [9,14,17], что процессы заместительной адсорбции являются энергетически более выгодными по сравнению с процессами неактивированной адсорбции. В рамках метода функционала спиновой плотности появляется также возможность описывать явления адсорбции ферромагнитных металлических пленок на подложке из диэлектрика, что представляет собой актуальную научную задачу.

Список литературы

- [1] Ю.А. Василевский. Носители магнитной записи. Наука, М. (1989). 219 с.
- [2] W.F. Egelhof, M.T. Kief. Phys. Rev. B **45**, *14*, 7795 (1992).
- [3] G. Nabyouni, W. Schwarzacher. J. Cryst. Growth **275**, *1–2*, 1259 (2005).
- [4] M. Ranjbar, M.M. Ahadian, A. Irajizad, A. Dolati. Mater. Sci. Eng. B **127**, *1*, 17 (2006).
- [5] M.M. Pereira de Azevedo, G.N. Kakazei. J. Mang. Magn. Mater. **196/197**, 40 (1999).

- [6] C.M. Schneider, P. Dressler, P. Schuster. Phys. Rev. Lett. **64**, 1059 (1990); J. de Figuera, J.E. Pietro, C. Okal, R. Miranda. Phys. Rev. B **47**, 13 043 (1993); M.T. Kief, W.F. Egelhoff. Phys. Rev. B **47**, 10 785 (1993); F.O. Shumann, M.E. Buckley, J.A.C. Bland. Phys. Rev. B **50**, 16 424 (1994); H.J. Elmers, J. Haushild, H. Hoche. Phys. Rev. Lett. **73**, 898 (1994); E. Gu, S. Hope, M. Tselepi, J.A.C. Bland. Phys. Rev. B **60**, 4092 (1999).
- [7] A.G. Neugebauer, M. Scheffler. Phys. Rev. B **46**, 24, 16 067 (1992).
- [8] C. Stampfl, J. Neugebauer, M. Scheffler. Surf. Sci. **307/309**, 1, 8 (1994); M. Scheffler, C. Stampfl. In: Handbook of surface science. V. 2. Electronic structure / Eds K. Horn, M. Scheffler. Elsevier, Amsterdam (2000). P. 286.
- [9] А.Н. Вакилов, М.В. Мамонова, А.В. Матвеев, В.В. Прудников. Теоретические модели и методы в физике поверхности. Изд-во ОмГУ, Омск (2005). 212 с.
- [10] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1971). 1032 с.
- [11] А.Н. Вакилов, В.В. Прудников, М.В. Прудникова. ФММ **76**, 6, 38 (1993).
- [12] А.Н. Вакилов, Р.В. Потерин, В.В. Прудников, М.В. Прудникова. ФММ **79**, 4, 13 (1995).
- [13] М.В. Мамонова, В.В. Прудников. ФММ **86**, 2, 33 (1998).
- [14] М.В. Мамонова, А.В. Матвеев, В.В. Прудников. ФММ **94**, 5, 19 (2002).
- [15] В.Ю. Ирхин, Ю.П. Ирхин. Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в *d*- и *f*-металлах и их соединениях. УрО РАН, Екатеринбург (2004). 472 с.
- [16] N.D. Lang, Phys. Rev. B **4**, 4234 (1971).
- [17] P. Rossitsa, M. Scheffler. Phys. Rev. B **65**, 155 418 (2003).