05

Магнетизм палладия, индуцированный электрическим полем в структуре Pd/BaO/Au

© А.С. Коршунов[1], Ю.Б. Кудасов[1,2], В.Н. Павлов[1]

[1] Российский федеральный ядерный центр —
Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики,
Саров, Россия
[2] Саровский физико-технический институт, Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,
Саров, Россия

E-mail: korshunov@ntc.vniief.ru

Поступила в Редакцию 6 марта 2025 г.
В окончательной редакции 6 марта 2025 г.
Принята к публикации 5 мая 2025 г.

Поскольку палладий является почти ферромагнитным металлом, сильное электрическое поле в слоистой наноструктуре типа Pd/диэлектрик/металл может перевести его в ферромагнитное состояние. В работе проведены расчеты электронной структуры модифицированной твердотельной кристаллической структуры типа Pd/BaO/Au, учитывающие релаксацию положения атомов в присутствии внешнего электрического поля. Проведен анализ плотности состояний электронов палладия в структурах с прослойкой Au и без нее, как во внешнем электрическом поле, так и в отсутствие поля. Выполнен расчет кристаллической структуры Pd/BaO/Au, включающий спин-орбитальное взаимодействие и спиновую поляризацию электронов. Показано, что в структуре с чередующимися слоями палладия и более электроотрицательного металла (например, золота) снижается пороговое электрическое поле, необходимое для перехода Pd в ферромагнитное состояние.

Ключевые слова: магнетизм, наноструктура, теория функционала плотности, индуцированное электрическое поле, плотность состояний.

DOI: 10.61011/FTT.2025.07.61196.34HH-25

1. Введение

Управление магнитным состоянием вещества при помощи электрического поля является одним из основных направлений разработки перспективных элементов памяти с малым потреблением энергии [1]. Для их создания используются как мультиферроики, в том числе и в наноструктурированном состоянии [2], так и наноструктуры с чередованием диэлектрических или сегнетоэлектрических прослоек и магнитных слоев [3]. Причем магнитный материал должен быть чувствительным либо непосредственно к электрическому полю, либо к деформациям, вызываемым обратным пьезоэффектом в диэлектрике.

Чистый палладий относится к так называемым почти ферромагнитным металлам [4]. Его парамагнитная восприимчивость χ оказывается почти на порядок выше восприимчивости χ_0, которую бы следовало ожидать для немагнитных металлов в рамках модели коллективизированных электронов. Согласно теории Стонера [5],

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 - I\rho(\varepsilon_F)}, \tag{1}$$

где I — параметр межэлектронного взаимодействия, $\rho(\varepsilon_F)$ — плотность состояний (DOS) на уровне Ферми. Отсюда вытекает критерий Стонера перехода в ферромагнитную фазу: $I\rho(\varepsilon_F) > 1$. Таким образом, даже незначительное увеличение DOS на уровне Ферми (порядка 10%) должно приводить к переходу парамагнитного палладия в ферромагнитную фазу. Поэтому относительно слабые воздействия могут инициировать ферромагнитное упорядочение в палладии: магнитные примеси, структурные искажения (например, в аморфной фазе он оказывается ферромагнитным [6]), наноструктурированное состояние и т.д. Следует заметить, что палладий широко используется в химическом катализе [7], в том числе в виде магнитных наночастиц [8].

В работе [9] был предложен механизм управления магнетизмом палладия в наноструктуре типа Pd/диэлектрик/Pd под действием разности потенциалов, приложенной к чередующимся слоям палладия. Сильное электрическое поле, которое может быть создано в наноструктурах, формирует в поверхностных слоях металла избыточные или пониженные концентрации электронов, и тем самым изменяет плотность состояний носителей заряда. Следует отметить, что за последние десятилетия метод электростатического легирования интерфейсных слоев и ультратонких пленок электрическим полем получил широкое распространение [10], в том числе, для управления их намагниченностью [11,12]. В объемном палладии чуть ниже уровня Ферми находится пик плотности состояний, поэтому уменьшение концентрации электронов эквивалентно понижению уровня Ферми, т.е. смещению его в область пика [13]. Таким

образом, может быть достигнуто условие перехода в ферромагнитное состояние.

Влияние избыточного электрического заряда в поверхностных слоях на магнитную восприимчивость наблюдалось экспериментально в нанокристаллических частицах палладия [13]. Расчеты в [9] показали, что для достижения критерия Стонера в слоистой наноструктуре Pd/диэлектрик/Pd требуются очень сильные электрические поля (порядка 1 V/nm), которые могут приводить к пробою диэлектрика. В связи с этим авторами были рассмотрены специальные методы, позволяющие снизить пороговое электрическое поле. В частности, предлагалось нанести на интерфейс палладия и изолятора монослой рутения для изменения частичной DOS на палладии. Модификация магнетизма пленки PdCo электрическим полем была продемонстрирована в [14], причем для усиления эффекта поля был использован тонкий слой электролита. Позднее возможность такого перехода была показана экспериментально уже в наноструктуре со слоями чистого палладия [15], где для усиления эффективности электрического поля использовался нанослой ионной жидкости. Для практических применений в микроэлектронике желательно создание „сухой“ наноструктуры без добавления пленок в жидкой фазе.

В настоящей работе мы исследуем структуру Pd/диэлектрик/Pd, а также структуру с чередованием слоев палладия и золота как более электроотрицательного металла. В этом случае можно ожидать, что встроенное электрическое поле снижает концентрацию электронов в поверхностном слое палладия. При этом уровень Ферми смещается в область пика плотности состояния [9], что должно приводить к увеличению плотности состояний даже в отсутствие внешнего электрического поля. В качестве изолятора был выбран BaO, поскольку его кристаллическая решетка хорошо согласуется с решеткой палладия. Выполнено первопринципное моделирование наноструктур типа Pd/BaO/Pd и Pd/BaO/Au с электрическим потенциалом, приложенным к чередующимся металлическим слоям. При этом, в отличие от работы [9], в которой внешнее электрическое поле учитывалось через косвенные оценки, в текущем исследовании проводилось прямое моделирование структур с внешним потенциалом, приложенным к металлическим слоям.

2. Методика расчета

Вычисления производились в рамках теории функционала плотности полнопотенциальным методом присоединенных плоских волн с локальными орбиталями (FP-LAPW+lo), реализованном в специализированном программном пакете WIEN2k с учетом локальных орбиталей [16,17]. Расчетная сетка в зоне Бриллюэна содержала 2000 точек (132 в неприводимой части); обменно-корреляционный потенциал вычислялся в приближении

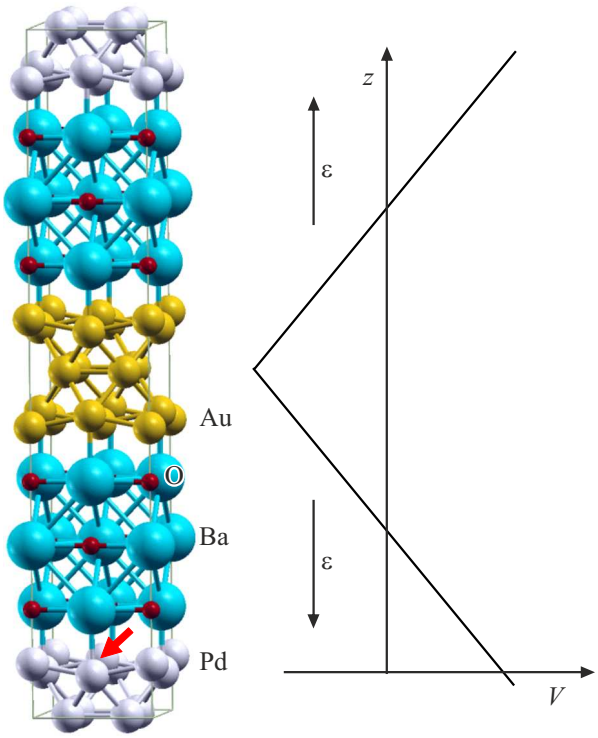

Рис. 1. Расчетная суперячейка (слева) со слоями палладия, золота и изолятора (Pd показан белыми шариками, Ba — голубыми, Au — золотыми, O — красными) и приложенное электрическое поле (справа) в форме zig-zag-потенциала [20].

обобщенного градиента в формулировке Пердью–Бурке–Эрнцерхофа GGA-PBE [18]. Расчет состояний локализованных электронов глубоких уровней (ниже энергии 7 Ry от уровня Ферми) был во всех случаях полностью релятивистским. Для валентных электронов вычисления выполнялись в двух вариантах: как с учетом (SO), так и без учета (NSO) спин-орбитального взаимодействия. Спин-орбитальное взаимодействие в расчете включалось только на атомах палладия и золота и вводилось как вторичная вариационная процедура с использованием в качестве базиса скалярно-релятивистских собственных функций. При этом стандартный базис был расширен локальными орбиталями $p_{1/2}$ [19]. Во всех расчетах сходимость по заряду и по энергии составляла 10^{-4} электрона и 10^{-6} Ry на ячейку, соответственно.

Для расчетов использовалась суперячейка, представленная на рис. 1 и состоящая из чередующихся слоев палладия, золота и изолятора BaO. Фактически, с учетом периодических граничных условий для суперячейки в плоскости слоев, исследование выполнялось для системы ультратонких 2D-пленок (slabs), состоящих из трех монослоев Pd (семь неэквивалентных позиций), трех монослоев Au (семь неэквивалентных позиций) и разделяющих их трех монослоев BaO. Всего суперячейка содержала 32 неэквивалентных позиции атомов. Поскольку приложенное внешнее электрическое поле

было выбрано в форме zig-zag-потенциала [20], реализованного в пакете Wien2k, то для соблюдения условий периодичности структуры элементарная ячейка должна быть удвоена вдоль оси z (перпендикулярно слоям). Для оценки изменения плотностей состояний на Pd выполнялось два различных расчета — с учетом и без учета внешнего электрического поля.

До проведения расчетов с электрическим полем была проведена предварительная оптимизация равновесных позиций атомов внутри элементарной ячейки. Минимизировался также размер ячейки вдоль оси z (перпендикулярно плоскости), поскольку предполагалось, что латеральные размеры структуры соответствуют равновесным значениям для BaO. Структурная релаксация проводилась от начальных положений атомов, определяемых для объемной кристаллической структуры, до сил, не превышающих 10 mRy/Bohr. Начальные значения сил в нерелаксированной структуре достигали 800 mRy/Bohr.

Было проведено несколько типов расчетов: структуры Pd/BaO/Pd с учетом и без учета электрического поля для получения начального состояния электронной структуры Pd для дальнейшего сравнения, а также структуры Pd/BaO/Au в вариантах SO и NSO с учетом и без учета спиновой поляризации электронов. Следует также отметить, что одной из основных трудностей расчета электронной структуры из-за большого количества неэквивалентных позиций атомов и низкой симметрии ввиду отсутствия центра инверсии ячейки была слабая сходимость решения по полной энергии, особенно в отсутствие внешнего электрического поля, что значительно увеличило время расчетов.

3. Результаты и обсуждение

Для сравнения результатов сначала были рассчитаны плотности электронных состояний палладия для суперячейки Pd/BaO/Pd в зависимости от разности потенциалов между металлическими электродами. Кривые частичной DOS палладия, нормированные на один атом, представлены на рис. 2. Здесь и далее в качестве частичной DOS палладия показаны результаты для атома Pd в центре ячейки (показан жирной красной стрелкой на рис. 1). Частичные DOS на других атомах Pd отличались незначительно. Как и предполагалось, электрическое поле приводит к смещению уровня Ферми в область пика в слое палладия. Электрическое поле на рис. 2 приведено в относительных единицах: $\varepsilon = 1$ соответствует примерно 8.7 V/nm. Видно, что $\varepsilon = 0.5$ увеличивает DOS на 5 %, т. е. для перехода в ферромагнитную фазу необходимо ориентировочно $\varepsilon = 1$, что согласуется с оценками работы [9]. В действительности критерий Стонера является лишь очень приближенной оценкой критического поля, поскольку одновременно со сдвигом уровня Ферми изменяется и форма DOS (рис. 2). Тем не менее очевидно, что для достижения критерия Стонера требуется приложить огромное внешнее электрическое

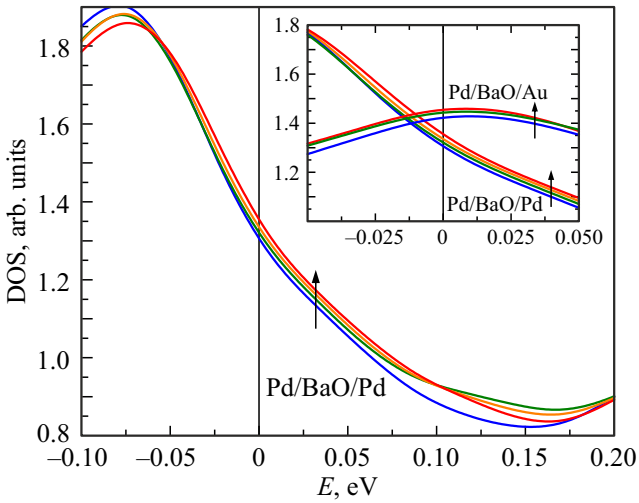

Рис. 2. Частичная плотность состояний атома палладия в структуре Pd/BaO/Pd как функция энергии при приложенном внешнем электрическом поле $\varepsilon = 0$, 0.1, 0.3, 0.5. Энергия отсчитывается от уровня Ферми. На вставке — увеличенный фрагмент графика и плотность состояний на атоме палладия в структуре Pd/BaO/Au при $\varepsilon = -0.1$, 0, 0.1. Стрелки показывают порядок кривых при увеличении амплитуды электрического поля.

поле, которое вряд ли можно реализовать экспериментально без деградации и электрического пробоя прослойки BaO.

Замена палладия на металл, обладающий более высокой электроотрицательностью [21], индуцирует встроенное электрическое поле в зазоре между проводящими слоями, что можно использовать для снижения порогового значения электрического поля, необходимого для перевода слоя палладия в ферромагнитное состояние. Для проверки этой гипотезы были проведены расчеты структуры Pd/BaO/Au, аналогичные проведенным выше. Заметим, что разница между стандартными потенциалами палладия и золота составляет около 0.7 V, что является качественной оценкой величины разности потенциалов между металлическими электродами Pd и Au. В структуре с тремя монослоями BaO напряженность встроенного электрического поля составляет порядка 1 V/nm, что, согласно оценкам по критерию Стонера, достаточно для перехода структуры в ферромагнитное состояние.

На вставке на рис. 2 видно, что замена палладия золотом резко повышает плотность состояний в слое палладия. Кроме того, на рис. 3 показана роль спин-орбитального взаимодействия, которое также заметно увеличивает DOS. В результате можно ожидать, что в структуре Pd/BaO/Au с тонкими слоями диэлектрика (три монослоя BaO) может быть достигнут критерий Стонера без внешнего электрического поля. Действительно, расчеты со спиновой поляризацией (и спин-орбитальным взаимодействием) показали, что палладий оказывается слабо магнитным даже в отсутствие

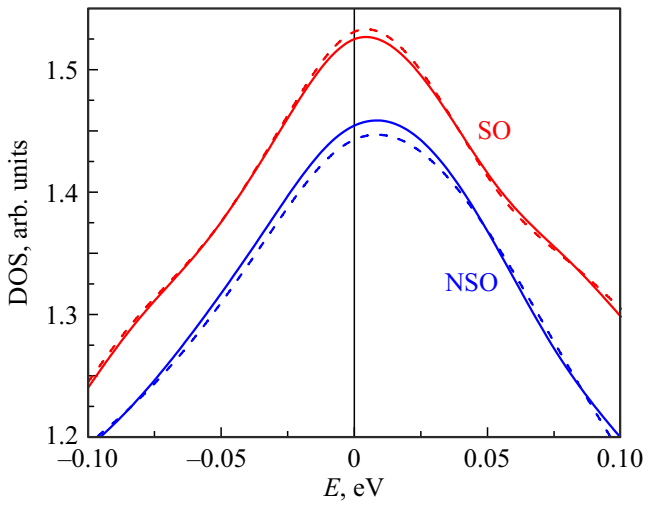

Рис. 3. Сравнение частичных DOS в слое палладия в структуре Pd/BaO/Au без учета спин-орбитального взаимодействия (NSO) и с его учетом (SO). Пунктирные линии соответствуют $\varepsilon = 0$, сплошные — $\varepsilon = 0.1$.

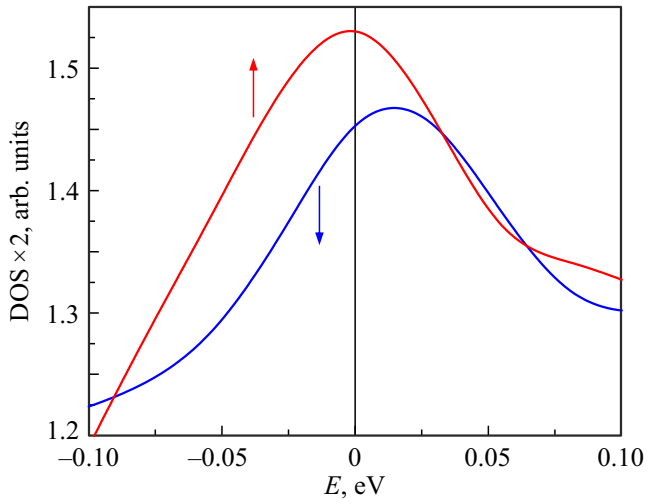

Рис. 4. Расщепление частичной DOS палладия по спину в Pd/BaO/Au при $\varepsilon = 0.1$. Для удобства сравнения с расчетами без спиновой поляризации значения DOS увеличены в два раза.

внешнего электрического поля. Магнитный момент составляет $0.15\,\mu_B$ (в магнетонах Бора). Это значение примерно на три порядка выше критерия сходимости по заряду (10^{-4} электрона), что позволяет уверенно говорить о ферромагнитном состоянии палладия. Структура Pd/BaO/Pd при аналогичном расчете оставалась немагнитной (магнитный момент не превышал $2 \cdot 10^{-3}\,\mu_B$). На рис. 4 показано спиновое расщепление DOS для атома палладия, которое также характеризует ферромагнитное состояние. Таким образом, несмотря на то, что оценки по критерию Стонера требуют значения электрического поля примерно на порядок выше, чем поле, определяемое разностью стандартных электродных потенциалов золота и палладия, пленка Pd в структуре Pd/BaO/Au оказывается в ферромагнитном состоянии. Это может быть связано с важной ролью поляризуемости диэлектрика (относительная диэлектрическая проницаемость BaO составляет ~ 10) [9]. Выше мы приводили результаты расчета DOS для одного из атомов палладия. Другие атомы также находятся в спин-поляризованном состоянии с аналогичными DOS.

4. Заключение

В результате моделирования нами проведена численная оценка величины электрического поля, необходимой для стимуляции поверхностного магнетизма палладия в слоистой структуре типа Pd/BaO/Pd. Показано, что при замене слоя палладия на золото, создается внутреннее эффективное электрическое поле, которое может привести к значительному изменению электронной структуры палладия и уменьшению порогового внешнего электрического поля. В структуре Pd/BaO/Au с очень тонкими слоями BaO (три монослоя, 0.8 nm) возникает слабая спонтанная намагниченность в слоях палладия даже в отсутствие внешнего поля, которая заметно изменяется под действием внешнего электрического поля. Поэтому для экспериментального исследования лучше использовать структуры с утолщенными слоями BaO (до ~ 1.6 nm), в которых спонтанная намагниченность слоев палладия отсутствует. Ожидаемое критическое электрическое поле при этом составляет 1 V/nm.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках научной программы Национального центра физики и математики по направлению № 7 „Исследование в сильных и сверхсильных магнитных полях“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] A. Fert, R. Ramesh, V. Garcia, F. Casanova, M. Bibes, Rev. Mod. Phys. **96**, 015005 (2024).
[2] J.A. Mundy, C.M. Brooks, M.E. Holtz, J.A. Moyer, H. Das, A.F. Rébola, J.T. Heron, J.D. Clarkson, S.M. Disseler, Z. Liu, A. Farhan, R. Held, R. Hovden, E. Padgett, Q. Mao, H. Paik, R. Misra, L.F. Kourkoutis, E. Arenholz, A. Scholl, J.A. Borchers, W.D. Ratcliff, R. Ramesh, C.J. Fennie et all. Nature **537**, 523 (2016)
[3] M. Endo, S. Kanai, S. Ikeda, F. Matsukura, H. Ohno. Appl. Phys. Lett. **96**, 212503 (2010)
[4] P. Fazekas. Lecture Notes on Electron Correlations and Magnetism. World Scientific, Singapore (1999).
[5] E.C. Stoner. Proc. R. Soc. A 154 (1936) 656.
[6] I. Rodriguez, R.M. Valladares, D. Hinojosa-Romero, A. Valladares, A.A. Valladares. Phys. Rev. B **100**, 024422 (2019).

[7] A. Landarani-Isfahani, I. Mohammadpoor-Baltork, M. Moghadam, V. Mirkhani, S. Tangestaninejad, R. Safari, H. Hadi. Sci. Rep. **14**, 22498 (2024).
[8] M. Pai, E. Ahmed, S. Batakurki, S.G. Kumar, R. Kusanur. Appl. Surf. Sci. Adv. **16**, 100427 (2023).
[9] Yu.B. Kudasov, A.S. Korshunov. Phys. Lett. A **364**, 348 (2007).
[10] C.H. Ahn, A. Bhattacharya, M. Di Ventra, J.N. Eckstein, C.D. Frisbie, M.E. Gershenson, A.M. Goldman, I.H. Inoue, J. Mannhart, A.J. Millis, A.F. Morpurgo, D. Natelson, J.-M. Triscone. Rev. Mod. Phys. **78**, 1185 (2006).
[11] N.C. Frey, A. Bandyopadhyay, H. Kumar, B. Anasori, Y. Gogotsi, V.B. Shenoy. ACS Nano **13**, 2831 (2019).
[12] X. Jiang, Q. Liu, J. Xing, N. Liu, Y. Guo, Z. Liu, J. Zhao. Appl. Phys. Rev. **8**, 031305 (2021).
[13] H. Drings, R.N. Viswanath, D. Kramer, C. Lemier, J. Weissmüller, R. Würschum, Appl. Phys. Lett. **88**, 253103 (2006).
[14] M. Zhernenkov, M.R. Fitzsimmons, J. Chlistunoff, J. Majewski. Phys. Rev. B **82**, 024420 (2010).
[15] A. Obinata, Y. Hibino, D. Hayakawa, T. Koyama, K. Miwa, S. Ono, D. Chiba. Sci. Rep. **5**, 14303 (2015).
[16] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G.K.H. Madsen, L.D. Marks. J. Chem. Phys. **152**, 074101 (2020).
[17] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström. Phys. Rev. B **64**, 195134 (2001).
[18] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
[19] J. Kunes, P. Novák, R. Schmid, P. Blaha, K. Schwarz. Phys. Rev. B **64**, 153102 (2001).
[20] J. Stahn, U. Pietsch, P. Blaha, K. Schwarz. Phys. Rev. B **63** (2001) 165205.
[21] В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. Краткий химический справочник. Химия, Л. (1978).

Редактор Е.Ю. Флегонтова