

13,18

## Магнитная анизотропия тонких пленок железа, покрытых графеном

© С.М. Дунаевский<sup>1,2</sup>, Е.Ю. Лобанова<sup>3</sup>, Е.К. Михайленко<sup>1,2</sup>, И.И. Пронин<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“  
Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова,  
Гатчина, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет  
информационных технологий, механики и оптики,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: smd2000@mail.ru

Поступила в Редакцию 26 февраля 2019 г.

В окончательной редакции 26 февраля 2019 г.

Принята к публикации 26 февраля 2019 г.

Представлены результаты *ab initio* расчетов магнитной анизотропии тонких (до шести монослоев) пленок никеля и железа с необычной для него *fcc*-структурой, возникающей при интеркалировании графена атомами Fe. Данные получены как для пленок с чистой поверхностью, так и покрытых графеном. В рамках теории функционала плотности и метода псевдопотенциала рассчитаны магнитные моменты атомов всех слоев и определены полные энергии структур с различными ориентациями магнитных моментов атомов железа и никеля относительно поверхности пленок. Продемонстрировано сильное влияние графена на магнитные свойства контактирующих с ним пленок железа.

**Ключевые слова:** тонкие магнитные пленки, спиновой функционал плотности, диполь-дипольное взаимодействие, магнитная кристаллографическая анизотропия, интеркалированный графен.

DOI: 10.21883/FTT.2019.07.47853.401

### 1. Введение

Благодаря уникальности свойств графена и перспективности использования в спинтронике эффектов спиновой фильтрации [1] и гигантского магнетосопротивления [2], присущих структурам с участием графена, интерфейс графен-ферромагнитный металл стал в последние годы объектом повышенного внимания. Проведенные исследования показали, что контакт графена с ферромагнетиком может не только индуцировать магнетизм графена [3–6], но и изменять магнитные свойства подложки. В частности, было обнаружено, что графен усиливает магнитную анизотропию атомно-тонких слоев кобальта [6] и стабилизирует перпендикулярную поверхность намагниченность пленок кобальта, интеркалированных под графен, выращенный на немагнитном кристалле Ir(111) [7–9].

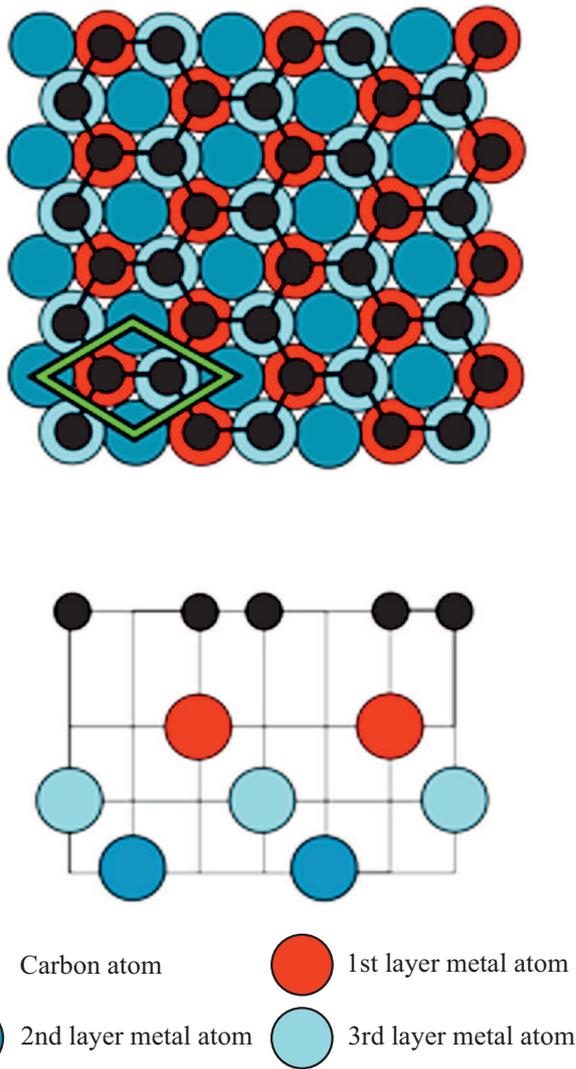
Другой интересной системой, позволяющей формировать под графеном тонкие эпитаксиальные слои кобальта и железа является графен на поверхности Ni(111) [10–21]. Исследование интеркаляционных систем графен-кобальт-никель и графен-железо-никель показало, что пленки железа и кобальта, локализованные между графеном и никелем, являются псевдоморфными и воспроизводят *fcc*-структуру никелевой подложки [16,21]. Обнаружено также, что наличие контакта атомов углерода с металлом оказывает сильное

влияние на электронную структуру графена [18–20]. Однако влияние этого контакта на магнитные свойства интеркалированных пленок железа и кобальта до сих пор не рассматривалось. В настоящей работе методом функционала плотности (DFT) впервые исследована магнитная анизотропия чистых и покрытых графеном пленок железа с необычной для него *fcc*-структурой. Получены результаты, демонстрирующие усиление перпендикулярной магнитной анизотропии в тонких слоях железа, покрытого графеном.

### 2. Методика расчетов

Для расчета магнитных свойств пленок никеля и железа использовались суперъчейки, расположение атомов Ni и Fe в которых соответствовало кристаллической решетке Ni(111) (рис. 1). При этом постоянная решетки железа принималась равной постоянной решетки никеля, а положение атомов углерода относительно атомов металла соответствовало результатам работы [16]. Для моделирования пленок разной толщины число  $N$  слоев атомов в суперъчейке варьировалось от 1 до 6, и по оси  $Z$  добавлялся вакуумный зазор величиной 14 Å.

Вычисления проводились в рамках теории функционала плотности и метода псевдопотенциала в пакете



**Рис. 1.** Схематическое изображение структур графен–железо и графен–никель.

Quantum ESPRESSO [22]. Использовалось обобщенно-градиентное разложение („general gradient approximation“, GGA) [23] в приближении локальной спиновой плотности („local spin density approximation“, LSDA) для обменно-корреляционного функционала. Разложение волновых функций валентных электронов на плоские волны ограничивалось энергией 300 eV. В качестве псевдопотенциалов были выбраны полностью релятивистские псевдопотенциалы Perdew–Zunger [24]. При суммировании по зоне Бриллюэна использовалось разбиение по алгоритму Monkhorst-Pack на  $12 \times 12 \times 1$   $k$ -точек.

При рассмотрении магнитной кристаллографической анизотропии полная энергия системы  $E^{tot}$  может быть представлена в виде суммы одночастичной зонной энергии  $E^{band}$  и энергии магнито-дипольного взаимодействия  $E^{md}$

$$E^{tot} = E^{band} + E^{md}, \quad (1)$$

где

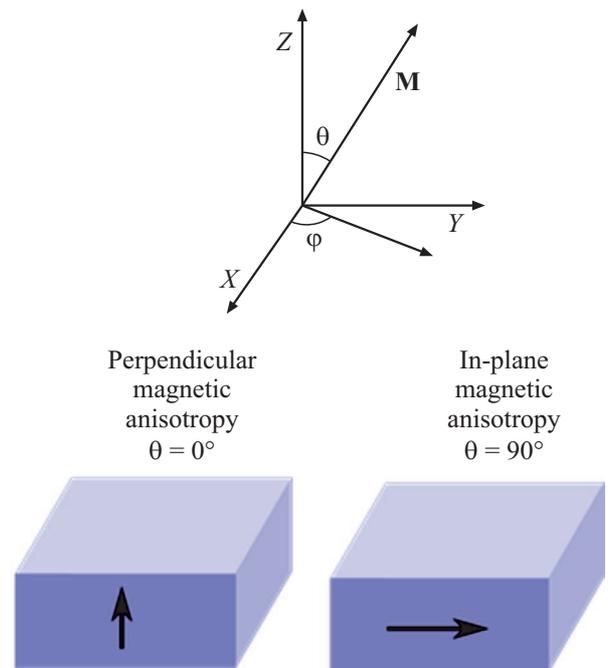
$$E^{band} = \sum_{\sigma, \nu} \varepsilon_{\nu, \sigma} = \sigma_{\sigma} \int_{\varepsilon_{min}}^{\varepsilon_F} \varepsilon n_{\sigma}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (2)$$

$$E^{md} = \frac{1}{2} \sum_{i, k} \frac{\mu_i \mu_k R_{ik}^2 - 3(\mu_i R_{ik})(\mu_k R_{ik})}{R_{ik}^5}. \quad (3)$$

В выражении (2)  $\varepsilon_{\nu, \sigma}$  — одночастичные энергии Кона-Шэма,  $\nu$  — номер энергетического уровня,  $\sigma$  — спиновый индекс,  $n_{\sigma}(\varepsilon)$  — плотность состояний. В выражении (3)  $i, k$  — индексы атомов в элементарной ячейке,  $\mu_i$  — магнитный момент  $i$ -го атома,  $R_{ik}$  — радиус-вектор, соединяющий центры  $i$ -го и  $k$ -го атомов. В соответствии с теоремой [25] („local force theorem“) мы не учитывали зависимость многочастичного („double counting“) вклада в полную энергию системы от угла  $\theta$  между вектором намагниченности структуры и нормалью к поверхности.

При учете спин-орбитального взаимодействия (COB) полная энергия  $E^{tot}(\theta, \varphi)$  зависит от углов  $\theta$  и  $\varphi$ , которые задают направление оси квантования спина (рис. 2). Зависимость от азимутального угла  $\varphi$  нами не рассматривалась ввиду чрезвычайно больших затрат машинного времени.

В стандартном подходе [26] определение зависимости энергии каждой магнитной конфигурации от направления оси квантования осуществляется в два этапа. Сначала для коллинеарных магнитных структур с осью квантования вдоль оси  $Z$  без учета COB самосогласованным образом вычисляются состояния Кона-Шэма  $\varphi_{\nu\sigma}(k)$  и их спектр  $\varepsilon_{\nu, \sigma}(k)$ . Из этих величин определяются плотности электронных состояний, числа



**Рис. 2.** Схема магнитной анизотропии пленок.

заполнения всех атомных орбиталей в ячейке и атомные магнитные моменты. Затем, на втором этапе вычислений учитывается СОВ, но зависимость  $E^{band}(\theta)$  находится без самосогласования.

В настоящей работе самосогласование энергий  $E^{band}(\theta)$  и  $E^{md}(\theta)$  выполнялось для всех углов  $\theta$ .

При анализе магнитной кристаллографической анизотропии обычно рассматривают разности энергий:

$$\Delta E^{tot} = \Delta E^{band} + \Delta E^{md}, \quad (4)$$

где

$$\Delta E^{band} = E_{\perp}^{band} - E_{\parallel}^{band}, \quad \Delta E^{md} = E_{\perp}^{md} - E_{\parallel}^{md}. \quad (5)$$

Индексы  $\perp$  и  $\parallel$  соответствуют углам  $\theta = 0^\circ$  и  $\theta = 90^\circ$ . В настоящей работе численные расчеты выполнены для интервала углов  $0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$  с шагом в  $10^\circ$ . Отрицательные значения величины  $\Delta E^{tot}$  свидетельствуют о возникновении в системе перпендикулярной магнитной анизотропии, а положительные значения — намагниченности пленок вдоль поверхности (рис. 2). Заметим, что вклад магнито-дипольного взаимодействия  $E^{md}$  в полную энергию для плоских ультратонких слоев всегда отрицателен и максимален по модулю в том случае, когда все диполи лежат в плоскости слоя. Поэтому для всех рассмотренных систем  $\Delta E^{md} > 0$ .

### 3. Результаты расчетов и их обсуждение

На первом этапе исследования были вычислены магнитные моменты атомов Ni и Fe, находящихся в разных слоях пленок Ni(111) и Fe(111), которые необходимы для определения зависимостей  $E^{md}(\theta)$  и величин  $\Delta E^{md}$ . Результаты вычислений, проведенных для пленок никеля и железа различной толщины ( $N = 1-6$  монослоев) приведены в таблице. Из нее видно, что в самых тонких пленках никеля (толщиной до 3 монослоев) магнитные моменты атомов существенно превышают магнитный момент ( $0.65 \mu_B$ ) атомов Ni в объеме кристалла. Поэтому для адекватного описания массивных пленок никеля надо использовать суперъчейки, включающие в себя не менее четырех монослоев Ni(111). Для пленки толщиной 6 слоев зависимость величины магнитного момента атомов Ni от номера слоя  $N$  показана на рис. 3, *а*. Здесь же представлены и аналогичные данные, полученные для пленки никеля, покрытой графеном. Видно, что присутствие на поверхности Ni(111) немагнитных атомов углерода существенно снижает магнитные моменты не только контактирующих с ними атомов никеля, но и атомов второго и даже третьего слоя.

Результаты расчетов, проведенных для железа (см. таблицу), показали, что в тонких пленках Fe ( $N = 1-2$ ) магнитные моменты атомов также оказываются выше, чем в объеме железа ( $2.21 \mu_B$ ). Однако увеличение  $N$  приводит к снижению магнитных моментов

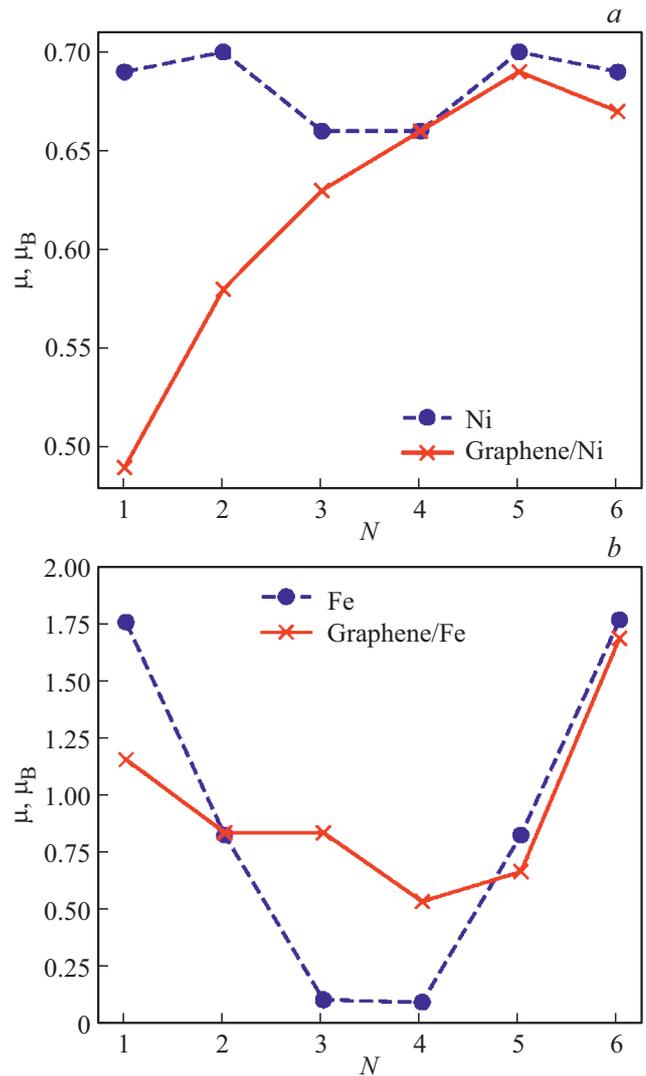


Рис. 3. Магнитные моменты атомов Ni и Fe, локализованных в разных слоях пленок никеля (а) и железа (б) толщиной 6 монослоев.

атомов, особенно значительному в случае, когда они локализованы в 3-ем и 4-ом слоях наиболее толстой пленки (рис. 3, *б*). Из рисунка также видно, что контакт графена с поверхностью пленки значительно меняет магнитные моменты ее атомов, находящихся в четырех верхних слоях. При этом в 1-ом слое они понижаются, а в 3-ем и 4-ом, наоборот, повышаются.

Типичные зависимости энергии  $E^{band}$  от угла  $\theta$  между нормалью к поверхности пленки и направлением ее спонтанного намагничивания представлены на рис. 4. Они были получены для монослойных пленок Ni(111) и Fe(111). Из рис. 4, *а* видно, что магнитные моменты атомов Ni стремятся лежать в плоскости монослоя ( $\theta = 90^\circ$ ), а магнитные моменты атомов Fe — перпендикулярно этой плоскости ( $\theta = 0^\circ$ ). Поэтому учет магнито-дипольного взаимодействия может изменить направление намагниченности только пленок железа.

Зависимость  $E^{band}(\theta)$ , полученная для железа, может быть описана известной формулой

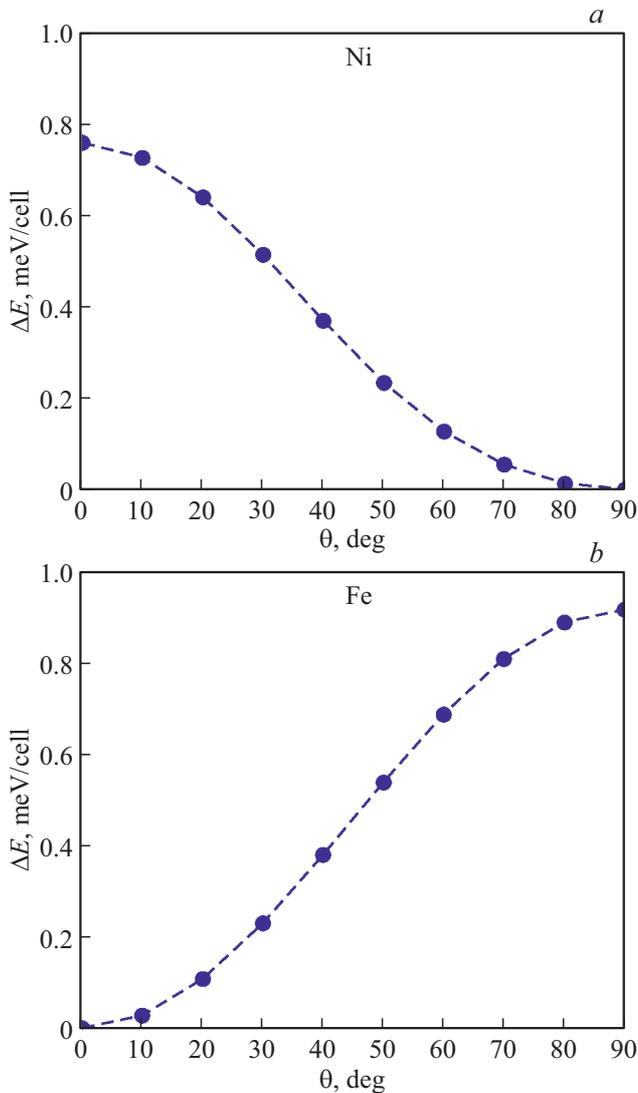
$$E^{band}(\theta) = K_0^{Fe} + K_1^{Fe} \sin^2 \theta (K_1^{Fe} > 0). \quad (6)$$

В то же время для никеля угловая зависимость имеет другой вид

$$E^{band}(\theta) = K_0^{Ni} + K_1^{Ni} \cos^2(\theta) + K_2^{Ni} \cos^4(\theta). \quad (7)$$

В этих выражениях постоянные  $K_0$  — максимальные значения полных энергий систем, которые всегда отрицательны. Кроме того,  $|K_0| \gg K_1, K_2$ .

Представленная на рис. 4, *a* зависимость  $E^{band}(\theta)$  для монослоя никеля хорошо аппроксимируется выражением (7) при  $K_2^{Ni} \cong K_1^{Ni} = 0.38 \text{ meV}$ . Для аналитического описания зависимости  $E^{band}(\theta)$  монослоя Fe достаточно всего лишь одной константы анизотропии



**Рис. 4.** Угловые зависимости  $E^{band}(\theta)$  рассчитанные для одиночных монослоев никеля (*a*) и железа (*b*). За начало отсчета энергий приняты значения  $K_0$  в формулах (6) и (7).

Величины магнитных моментов атомов Ni и Fe ( $\mu_B$ ) в различных слоях (N) пленок никеля и железа разной толщины

$\mu(\text{Ni})$	N	Ni1	Ni2	Ni3	Ni4	Ni5	Ni6
1		0.87	—	—	—	—	—
2		0.71	0.71	—	—	—	—
3		0.71	0.74	0.71	—	—	—
4		0.65	0.67	0.67	0.65	—	—
5		0.63	0.65	0.62	0.65	0.63	—
6		0.69	0.70	0.66	0.66	0.70	0.69

$\mu(\text{Fe})$	N	Fe1	Fe2	Fe3	Fe4	Fe5	Fe6
1		2.54	—	—	—	—	—
2		2.22	2.22	—	—	—	—
3		1.75	0.18	1.75	—	—	—
4		1.86	0.89	0.89	1.86	—	—
5		1.72	0.44	0.56	0.44	1.72	—
6		1.75	0.81	0.09	0.09	0.81	1.75

$\mu(\text{Gr/Ni})$	N	Ni1	Ni2	Ni3	Ni4	Ni5	Ni6
1		0.53	—	—	—	—	—
2		0.53	0.57	—	—	—	—
3		0.47	0.63	0.65	—	—	—
4		0.49	0.62	0.69	0.68	—	—
5		0.47	0.57	0.62	0.67	0.65	—
6		0.49	0.58	0.63	0.66	0.69	0.67

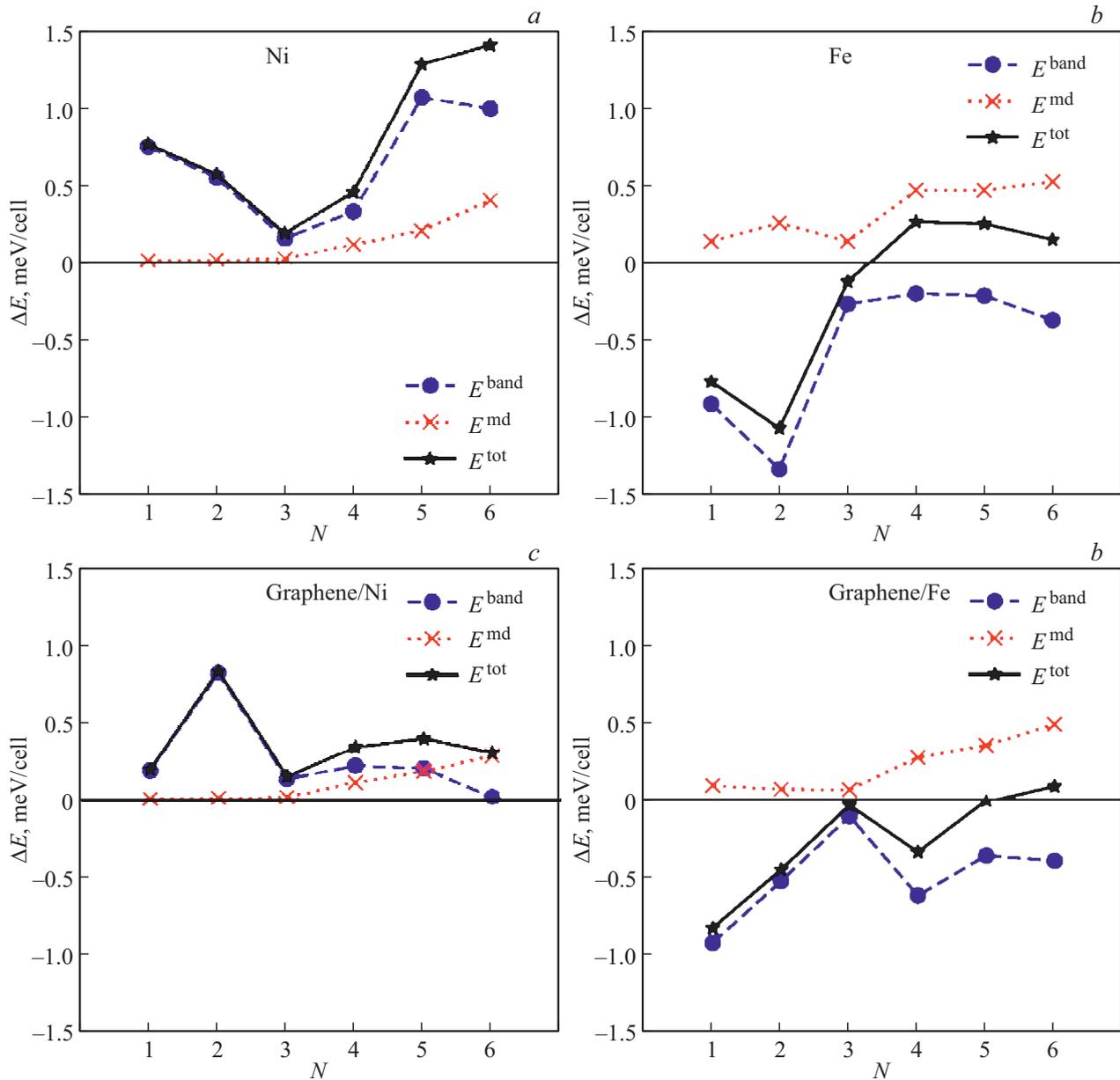
  

$\mu(\text{Gr/Fe})$	N	Fe1	Fe2	Fe3	Fe4	Fe5	Fe6
1		2.07	—	—	—	—	—
2		1.18	1.68	—	—	—	—
3		0.99	0.93	1.41	—	—	—
4		1.16	0.67	0.26	1.52	—	—
5		1.17	0.77	0.66	0.33	1.62	—
6		1.15	0.83	0.83	0.53	0.66	1.68

$K_1^{Fe} \approx \Delta E^{band} = 0.92 \text{ meV}$ . Вычисленное нами значение  $K_1^{Fe}$  близко к величине  $K_1^{Fe} = 0.7 \text{ meV/atom}$  ( $1.36 \text{ erg/cm}^2$ ) в системе Fe/MgO (см. [26]).

Динамика изменения величин  $\Delta E^{band}$  и  $\Delta E^{md}$  с увеличением толщины пленок Ni(111) и Fe(111), выраженной в числе монослоев  $N$ , показана на рис. 5. Из рис. 5, *a* следует, что в случае никеля магнитному моменту выгодно ориентироваться вдоль поверхности. Поэтому свободные слои Ni(111) даже без учета магнито-дипольного взаимодействия всегда упорядочиваются в плоскости (111). Для железа при числе монослоев  $N \leq 3$  (рис. 5, *b*) величина  $\Delta E^{band} < 0$ , и, так как  $|\Delta E^{band}| > |\Delta E^{md}|$ , атомные магнитные моменты, наоборот, упорядочиваются перпендикулярно поверхности. В случае более толстых пленок ( $N \geq 4$ ) магнито-дипольное взаимодействие меняет перпендикулярную ориентацию магнитного момента системы Fe(111) на продольную (в плоскости пленки).

Расчеты, проведенные для пленок железа, покрытых графеном, показали, что наличие графена, уменьшающего атомные магнитные моменты атомов на границе раздела, приводит к уменьшению главным образом вклада



**Рис. 5.** Зависимости изменений энергий  $\Delta E^{band}$ ,  $\Delta E^{md}$  и  $\Delta E^{tot}$  от толщины пленок никеля (*a, c*) и железа (*b, d*) с чистой поверхностью (*a, b*) и покрытых графеном (*c, d*).

магнито-дипольного взаимодействия (рис. 5, *d*). Значения же  $\Delta E^{band}$  при этом меняются несущественно. В итоге изменение перпендикулярной намагниченности пленки железа на продольную происходит при значениях  $N \geq 6$ . Таким образом, так же, как и в случае интеркалированных пленок кобальта [7–9], наличие графена на поверхности пленки железа с *fcc*-структурой, заметно усиливает ее перпендикулярную магнитную анизотропию. Этот эффект может быть обусловлен гибридизацией С  $2p_z$  и Fe  $3d$  электронов на границе раздела графен-железо. Поскольку графен не только усиливает магнитную анизотропию интеркалированных пленок железа, но также защищает их от воздействия атмосферного кисло-

рода [11], такие пленки могут оказаться перспективными для практических приложений.

#### 4. Заключение

В настоящей работе методом DFT исследована магнитная анизотропия тонких ( $N = 1-6$  монослоев) свободных пленок никеля и железа, обладающих *fcc*-структурой, свойственной слоям Fe, интеркалированного под графен. Расчеты проведены как для пленок с чистой поверхностью, так и покрытых графеном. Рассчитаны магнитные моменты всех атомов данных систем и определены полные энергии структур с различными

ориентациями вектора намагниченности относительно поверхности пленок. Полученные результаты показывают усиление перпендикулярной магнитной анизотропии в тонких слоях железа, покрытого графеном, и демонстрируют перспективность использования таких структур для создания новых устройств спинтроники.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность вычислительным центрам НИЦ „Курчатовский институт“ — ПИЯФ и СПбПУ за предоставленные вычислительные ресурсы.

### Финансирование

Е.Ю. Лобанова признательна Министерству образования и науки РФ за финансовую поддержку работы (задание 3.3161.2017/4.6 проектной части госзадания).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] V. M. Karpan, G. Giovannetti, P.A. Khomyakov, M. Talanana, A.A. Starikov, M. Zwierzycki, J. van den Brink, G. Brocks, P.J. Kelly. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 176602 (2007).
- [2] O.V. Yazyev, A. Pasquarello. *Phys. Rev. B* **80**, 035408 (2009).
- [3] M. Weser, Y. Rehder, K. Horn, M. Sicot, M. Fonin, A.B. Preobrajenski, E.N. Voloshina, E. Goering, Yu.S. Dedkov. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 012504 (2010).
- [4] M. Weser, E.N. Voloshina, K. Horn, Y.S. Dedkov. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 7534 (2011).
- [5] H. Vita, St. Bottcher, P. Leicht, K. Horn, A.B. Shick, F. Maca. *Phys. Rev. B* **90**, 165432 (2014).
- [6] R. Decker, J. Brede, N. Atodiresei, V. Caciuc, S. Blügel, R. Wiesendanger. *Phys. Rev. B* **87**, 041403(R) (2013).
- [7] N. Rougemaille, A.T. N'Diaye, J. Coraux, C. Vo-Van, O. Fruchart, A.K. Schmid. *Appl. Phys. Lett.* **101**, 142403 (2012).
- [8] J. Coraux, A.T. N'Diaye, N. Rougemaille, Chi Vo-Van, A. Kimouche, Hong-Xin Yang, M. Chshiev, N. Bendiab, O. Fruchart, A.K. Schmid. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 2059 (2012).
- [9] A.D. Vu, J. Coraux, G. Chen, A.T. N'Diaye, A.K. Schmid, N. Rougemaille. *Sci. Rep.* **6**, 24783 (2015).
- [10] G. Bertoni, L. Calmels, A. Altibelli, V. Serin. *Phys. Rev. B* **71**, 075402 (2004).
- [11] Y.S. Dedkov, M. Fonin, U. Rüdiger, C. Laubschat. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 022509 (2006).
- [12] Yu.S. Dedkov, M. Fonin. *New J. Phys.* **12**, 125004 (2010).
- [13] А.А. Попова (Рыбкина), А.М. Шикин, Д.Е. Марченко, А.Г. Рыбкин, О.Ю. Вилков, А.А. Макарова, А.Ю. Варыхалов, О. Радер. *ФТТ* **53**, 2409 (2011).
- [14] S.M. Kozlov, F. Viñes, A. Görling. *J. Phys. Chem. C* **116**, 13, 7360 (2012).
- [15] Y. Matsumoto, S. Entani, A. Koide, M. Ohtomo, P.V. Avramov, H. Naramoto, K. Amemiya, T. Fujikawa, S. Sakai. *J. Mater. Chem. C* **1**, 5533 (2013).
- [16] E.A. Soares, G.J.P. Abreu, S.S. Carara, R. Paniago, V.E. de Carvalho, H. Chacham. *Phys. Rev. B* **88**, 165410 (2013).
- [17] D.E. Parreiras, E.A. Soares, G.J.P. Abreu, T.E.P. Bueno, W.P. Fernandes, V.E. de Carvalho, S.S. Carara, H. Chacham, R. Paniago. *Phys. Rev. B* **90**, 155454 (2014).
- [18] Yu. Dedkov, E. Voloshina. *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 303002 (2015).
- [19] G.S. Grebenyuk, O.Yu. Vilkov, A.G. Rybkin, M.V. Gomoyunova, B.V. Senkovskiy, D.Yu. Usachov, D.V. Vyalikh, S.L. Molodtsov, I.I. Pronin. *Appl. Surf. Sci.* **392**, 715, (2017).
- [20] I.I. Pronin. *Phys. Solid State* **59**, 2063 (2017).
- [21] G.S. Grebenyuk, S.M. Dunaevsky, E.Yu. Lobanova, D.A. Smirnov, I.I. Pronin. *Appl. Surf. Sci.* **470**, 840 (2019).
- [22] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M.B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna. *J. Phys. Condens. Matter* **29**, 465901 (2017).
- [23] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais. *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [24] J.P. Perdew, A. Zunger. *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [25] A.I. Liechtenstein, M.I. Katsnelson, V.P. Antropov, V.A. Gubanov. *J. Magn. Magn. Mater.* **67**, 65 (1987).
- [26] B. Dieny, M. Chshiev. *Rev. Mod. Phys.* **89**, 025008 (2017).

Редактор К.В. Емцев