

PACS: 73.22.-f

В.Г. Бутько

ЭЛЕКТРОННАЯ И МАГНИТНАЯ СТРУКТУРЫ НАНОПРОВОДОВ Fe

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 18 октября 2011 года

Методами теории функционала плотности выполнены расчеты зонной структуры нанопроводов железа с поперечными размерами от минимального, соответствующего одноатомной цепочке, до 8 Å. Расчеты проведены с учетом не только поперечной, но и продольной оптимизации структурных параметров нанопроводов.

Ключевые слова: электронная структура, нанопровод, магнитные моменты, спиновая плотность, уровень Ферми

Введение

В последнее десятилетие нанопровода переходных металлов привлекают повышенное внимание, поскольку их необычные свойства предполагают широкое применение данных объектов во многих областях современных нанотехнологий: спинтронике, магнитной записи, высокочувствительных магнитных сенсорах [1,2]. Нанопровода переходных металлов интенсивно исследовались как экспериментально [3–7], так и теоретически [8–19]. В большинстве теоретических работ вначале строились модели нанопроводов и их окружения, а затем проводились первопринципные расчеты, обычно методами теории функционала плотности. Чаще всего рассматривались нанопровода переходных металлов, находящиеся внутри углеродных нанотрубок [8–16].

Немало исследований посвящено проблеме взаимодействия нанопроводов с кристаллической подложкой [17,18]. Работы же, в которых последовательно проведены неэмпирические расчеты именно свободно стоящих нанопроводов переходных металлов пока единичны [19]. Конечно, свойства свободно стоящих нанопроводов иногда исследуются в рамках общей задачи изучения свойств нанопроводов в углеродной нанотрубке [11,13,15,16], но этого явно недостаточно. Из-за того, что постоянные решетки вдоль оси трансляции различны для углеродной нанотрубки и нанопроводов переходных металлов (разница в лучшем случае не менее 5%), провести полностью

корректный неэмпирический расчет свойств углеродной нанотрубки, заполненной нанопроводом, затруднительно.

Один из важнейших выводов, сделанный авторами работ [11,13,16], состоит в том, что если диаметр углеродной нанотрубки существенно больше поперечных размеров нанопровода переходных металлов, то свойства, включая и магнитные, нанопровода в нанотрубке будут слабо отличаться от свойств свободно стоящего нанопровода. Результаты расчетов [11,13,16] вследствие несоразмерности длин трансляции нанотрубки и нанопровода стоит рассматривать скорее как качественные, чем количественные. Поэтому есть смысл вначале провести тщательные расчеты свойств свободно стоящих нанопроводов. Целью настоящей работы является систематическое изучение структурных, электронных и магнитных свойств нанопроводов железа различных поперечных размеров (от минимального, соответствующего одноатомной цепочке, до 8 Å).

Модель и метод расчета

Одномерные кристаллические наноструктуры построены на основе α -фазы Fe (ОЦК-структура). Ось трансляции соответствует направлению (0,0,1). Структуры нанопроводов различных поперечных сечений приведены на рис. 1. Все атомы Fe, принадлежащие одной оболочке, находятся на одинаковом расстоянии от оси нанопровода.

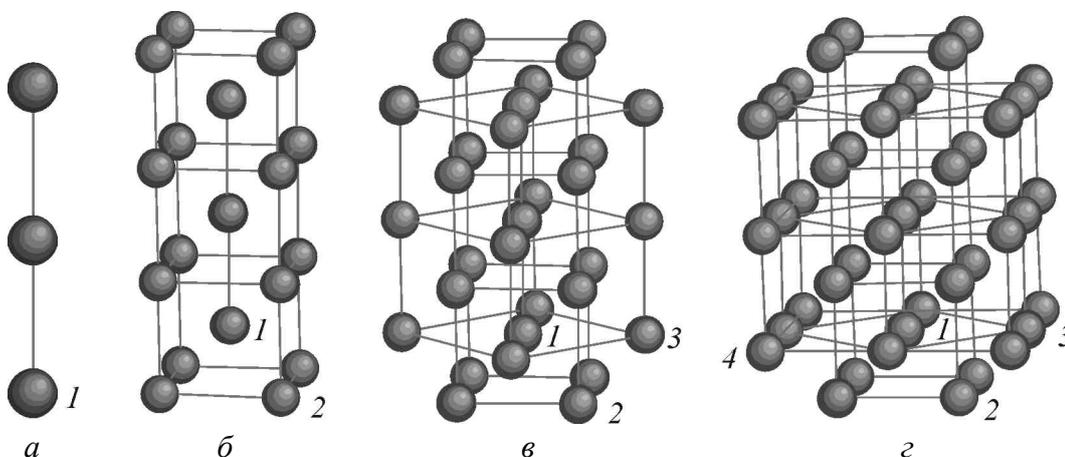


Рис. 1. Структуры нанопроводов различных поперечных сечений: *a* – линейная цепочка атомов Fe (Fe_1); двухслойные элементарные ячейки: *b* – 5 атомов Fe (4 атома – первый слой и 1 атом – второй слой) (Fe_5); *в* – 9 атомов Fe (4 и 5) (Fe_9); *г* – 13 атомов Fe (4 и 9) (Fe_{13}); 1–4 – номера оболочек

Электронное строение одномерных наноструктур рассчитывали в рамках теории функционала плотности неэмпирическим методом LAPW (линеаризованных присоединенных плоских волн) – пакет WIEN2k [20]. Для обменно-корреляционного потенциала использовали обобщенное градиентное приближение (GGA – generalized gradient approximation) в виде,

предложенном Perdew–Burke–Ernzenhof [21]. Число разбиений при интегрировании по неприводимой части зоны Бриллюэна в расчетах выбирали равным 36, использованный максимальный волновой вектор в наборе плоских волн соответствовал энергии 16 Ry. В результате проведения самосогласованных расчетов находили оптимизированные позиции всех атомов и полную энергию системы, а затем рассчитывали зонную структуру соединения, плотность электронных и спиновых состояний и т.д. При этом уровень Ферми всегда принимали за точку отсчета. При оптимизации выполняли требование, чтобы силы, действующие на атомы, были меньше, чем 0.1 eV/\AA . Поскольку атомы Fe соседних нанопроводов находятся на расстоянии не менее 8 \AA , их взаимодействием можно пренебречь.

Структурные свойства

Структура ОЦК определяется тем, что каждый атом имеет 8 ближайших и 6 вторых соседей. Именно средним числом первых и вторых соседей можно характеризовать степень близости одномерной структуры к объемной. В табл. 1 приведены данные для рассматриваемых одномерных нанокристаллов. Количество и первых, и вторых соседей растет по мере увеличения поперечных размеров нанопровода, но для предельного из рассматриваемых случаев (13 атомов в элементарной ячейке) еще существенно отличается от количества соседей в кристалле (табл. 1, последняя строка). Уменьшение числа первых соседей при переходе от 9 к 13 атомам элементарной ячейки объясняется тем, что при этом добавляются только внешние атомы Fe.

Таблица 1

Количественные характеристики структур элементарных ячеек одномерных нанопроводов Fe_n

Структура	Количество атомов		Количество соседей	
	внутренних	внешних	первых	вторых
Fe_1	–	1	2	2
Fe_5	1	4	3.2	3.6
Fe_9	5	4	5.33	3.77
Fe_{13}	5	8	4.92	4.46
ОЦК-Fe	1	0	8	6

В табл. 2 приведены результаты оптимизации одномерных ферромагнитных кристаллических нанопроводов. При расчете свойств кристалла, для того чтобы сравнение результатов было корректным, выбирали такие же параметры (количество точек в обратном пространстве, число плоских волн и т.д.), как и для расчета свойств нанопроводов. Столбцы 3–5 – это длины связей между ближайшими атомами (они из разных

слоев элементарной ячейки); 6–8 – это длины связей между вторыми соседями. Все расстояния отличаются от аналогичных в кристалле, но с ростом поперечных размеров нанопровода различия между ними уменьшаются. Важной характеристикой электронной структуры кристалла является энергия связи E_b . Для линейной цепочки (Fe_1) она очень мала по сравнению с энергией связи кристалла (ОЦК-Fe), для остальных нанопроводов энергия связи все еще мала, но сравнима с кристаллической. Постоянная решетки C увеличивается с ростом поперечных размеров нанотрубки, но тоже еще далека от кристаллической. Нанопровода со структурами Fe_5 и Fe_{13} в поперечном сечении как бы поджаты (соответственно столбцы 9 и 11), для Fe_9 -нанопровода наблюдается противоположная тенденция (столбец 10).

Таблица 2

Оптимизированные структурные параметры и энергии связи нанопроводов Fe

Структура	C	L_{12}	L_{23}	L_{24}	L_{22}	L_{13}	L_{34}	R_2	R_3	R_4	E_b
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Fe_1	2.26	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1.586
Fe_5	2.64	2.34	–	–	2.73	–	–	1.93	–	–	3.348
Fe_9	2.66	2.45	2.43	–	2.91	2.88	–	2.06	2.88	–	3.954
Fe_{13}	2.74	2.39	2.47	2.31	2.77	2.90	2.71	1.96	2.90	3.82	4.010
ОЦК-Fe	2.85	2.47	2.47	2.47	2.85	2.85	2.85	2.02	2.85	4.02	5.025

Примечание. C – постоянная решетки вдоль оси трансляции; L_{mn} – наименьшее расстояние между атомами, принадлежащими оболочкам m и n , Å; R_n – расстояние от оси трансляции до атома оболочки n , Å; E_b – энергия связи, приходящаяся на один атом металла, eV

Электронные и магнитные свойства

Плотность электронных состояний для всех структур Fe_n и ОЦК-железа приведена на рис. 2. Она полностью определяется d -электронами Fe. Если для структур Fe_1 и Fe_5 плотность состояний явно не имеет характерных особенностей таковой для кристалла, то уже для структуры Fe_{13} она вполне сопоставима с кристаллической. Распределение полной электронной плотности в слое 2 для структуры Fe_{13} представлено на рис. 3,а. Хорошо видны отличия в плотности для трех неэквивалентных атомов Fe. Важным параметром является спиновая поляризация электронов на уровне Ферми. Она определяется как $P = (N_{\downarrow}(E_F) - N_{\uparrow}(E_F)) / (N_{\downarrow}(E_F) + N_{\uparrow}(E_F))$, где $N_{\downarrow}(E_F)$ и $N_{\uparrow}(E_F)$ представляют полную плотность электронных состояний на уровне Ферми со спином соответственно вниз и вверх. Вычисленные значения P для всех рассматриваемых структур приведены в табл. 3.

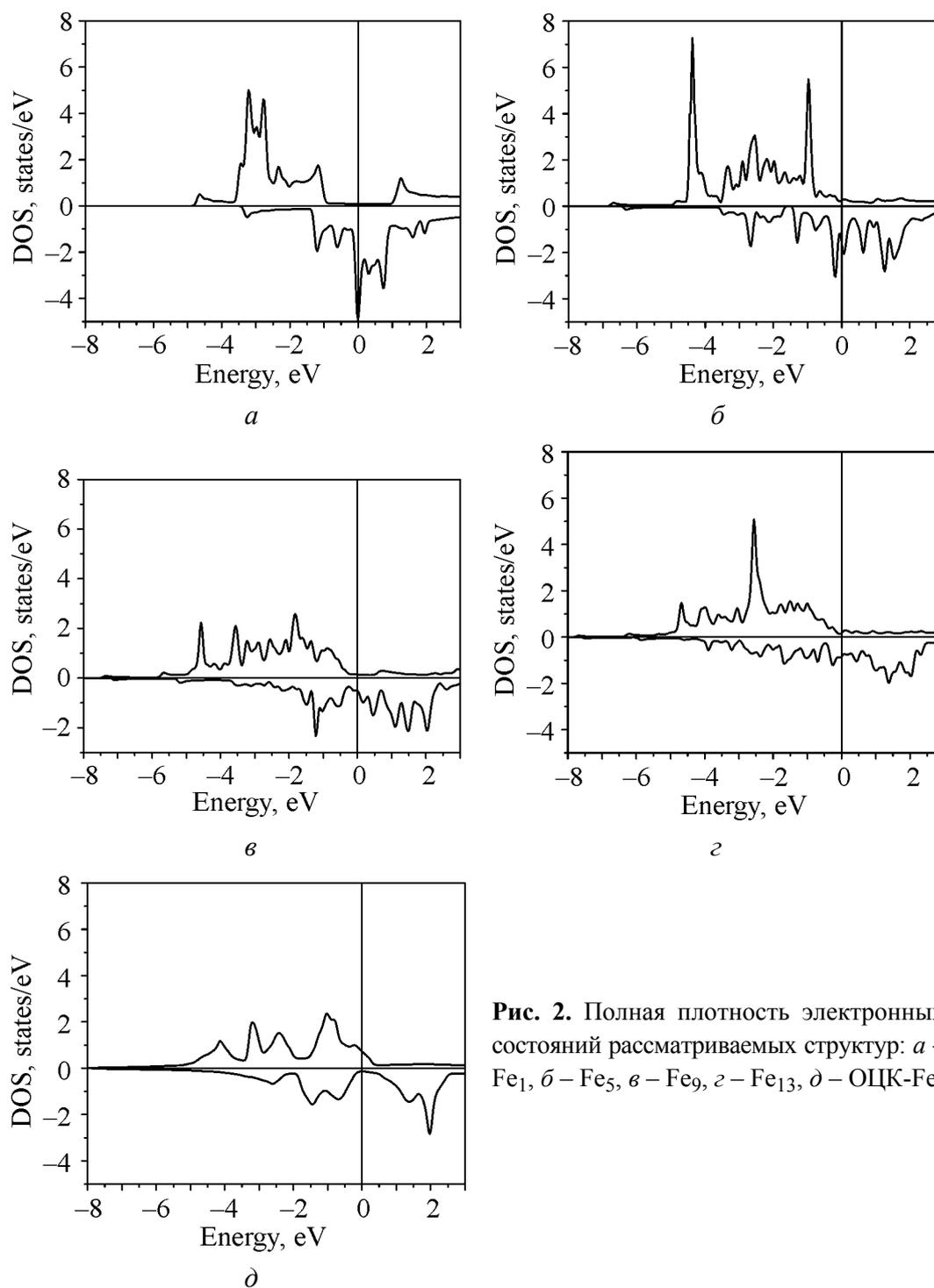


Рис. 2. Полная плотность электронных состояний рассматриваемых структур: *a* – Fe₁, *б* – Fe₅, *в* – Fe₉, *г* – Fe₁₃, *д* – ОЦК-Fe

Магнитные моменты на атомах Fe в среднем, как и следовало ожидать, падают с ростом поперечных размеров нанопровода, а с удалением от оси нанопровода они увеличиваются. Это явно коррелирует с уменьшением координационных чисел атомов. Распределение спиновой плотности в слое 2 для структуры Fe₁₃ показано на рис. 3,б. Спиновая плотность характерно вытянута от центра на внешних атомах Fe.

Таблица 3

Магнитный момент μ_n на атомах Fe и спиновая поляризация электронов P

Структура	μ_1	μ_2	μ_3	μ_4	μ_{tot}	P
Fe ₁	3.052	–	–	–	3.052	0.96
Fe ₅	2.142	2.994	–	–	2.824	0.73
Fe ₉	2.619	2.684	2.860	–	2.775	0.58
Fe ₁₃	2.099	2.170	2.972	2.913	2.640	0.66
ОЦК-Fe	2.203	2.203	2.203	2.203	2.203	0.59

Примечание. μ_n – магнитный момент на атомах Fe, принадлежащих оболочке n в единицах m_B ; μ_{tot} – средний по ячейке магнитный момент атомов Fe

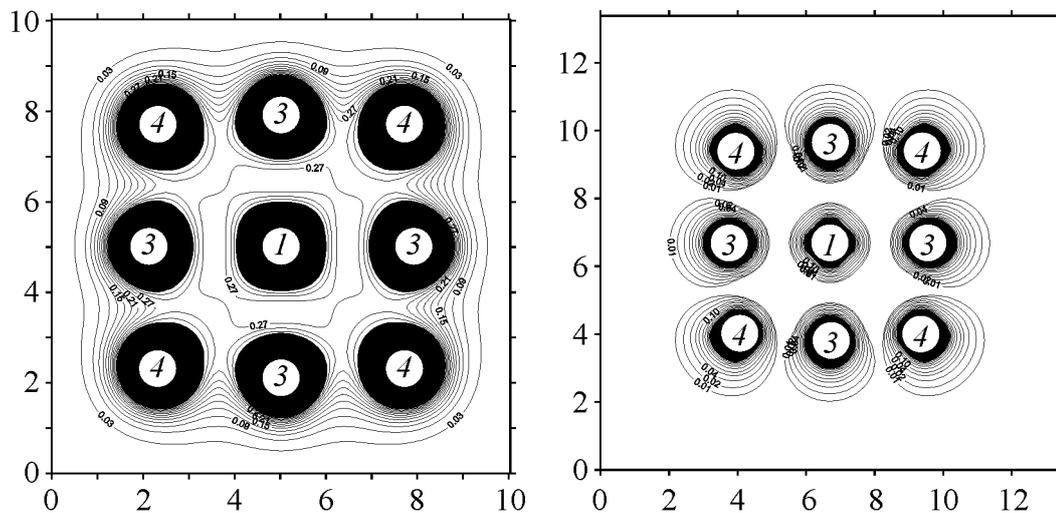


Рис. 3. Распределение полной электронной (а) и спиновой (б) плотностей (в $e/\text{Å}^3$) структуры Fe₁₃ в слое 2

Симметрия рассматриваемых нанопроводов ниже кристаллической, и поэтому градиент электрического поля (ГЭП) на ядрах Fe оказывается не нулевым. ГЭП характеризуется двумя величинами: главной компонентой тензора ГЭП V_{zz} и фактором асимметрии $\eta = |(V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}|$. В табл. 4 значения этих величин приведены для всех исследуемых нанопроводов. Возможно, не так однозначно, но видна та же тенденция, что и для магнитных моментов. Модуль значений V_{zz} на внешних ядрах Fe больше, чем на внутренних, и при росте поперечника нанопровода в целом падает. Величины, пропорциональные ГЭП, могут быть измерены, например, в мессбауэровских экспериментах.

Энергия анизотропии нанопровода E_a определяется как разница полных энергий нанопроводов с намагниченностью вдоль $X(Y)$ - и Z -осей в расчете на один атом Fe, т.е. $E_a = (E^X - E^Z)/N_{Fe}$ ($E^X = E^Y$). Положительное значение E_a показывает, что ось нанопровода является легкой осью намагниченности, отрицательное – что легкая плоскость перпендикулярна оси нанопровода. Для линейной цепочки Fe₁ получена гигантская энергия анизотропии, значительно большая, чем в [14].

Главная компонента тензора ГЭП, фактор асимметрии на ядрах Fe и энергия анизотропии

Структура	V_{zz}^1 (η)	V_{zz}^2 (η)	V_{zz}^3 (η)	V_{zz}^4 (η)	E_a , meV
Fe ₁	-17.323 (0)	–	–	–	-7.090
Fe ₅	-3.176 (0)	-7.073 (0.497)	–	–	0.682
Fe ₉	-1.181 (0)	6.551 (0.361)	6.387 (0.288)	–	-1.224
Fe ₁₃	0.797 (0)	0.547 (0.062)	6.258 (0.006)	-4.287 (0.164)	0.326

Примечание. V_{zz}^n – главная компонента тензора ГЭП на ядре Fe, принадлежащего оболочке n ; ГЭП в единицах 10^{21} V/m²

Выводы

1. Постоянная решетки C увеличивается с ростом поперечных размеров нанопровода, но при максимальном поперечном размере 8 Å еще далека от кристаллической.

2. Нанопровода со структурами Fe₅ и Fe₁₃ в поперечном сечении как бы поджаты. Это связано с тем, что данные структуры можно представить состоящими из одной и четырех ОЦК-ячеек Fe.

3. Для структур Fe₁ и Fe₅ плотность состояний явно не имеет характерных особенностей таковой для кристалла, но уже для структуры Fe₁₃ она вполне сопоставима с кристаллической.

4. Магнитные моменты на атомах Fe в среднем падают с ростом поперечных размеров нанопровода, а с удалением от оси нанопровода они увеличиваются.

1. K. Svensson, H. Olin, E. Olsson, Phys. Rev. Lett. **93**, 145901 (2004).
2. N.Y. Jin-Phillipp, M. Puhle, Phys. Rev. **B70**, 245421 (2004).
3. J.H. Warner, M.H. Rummeli, A. Bachmatiak, B. Büchner, Phys. Rev. **B81**, 155419 (2010).
4. C. Guerret-Piécourt, Y. Le Bouar, A. Loiseau, H. Pascard, Nature **372**, 761 (1994).
5. G.E Grechnev, V.A. Desnenko, A.V. Fedorchenko, A.S. Panfilov, L.Yu. Matzui, Yu.I. Prylutskyy, M.I. Grybova, U. Ritter, P. Scharff, Yu.A. Kolesnichenko, Fiz. Nizk. Temp. **36**, 1347 (2010).
6. S. Karmakar, S.M. Sharma, P.V. Teredesai, A.K. Sood, Phys. Rev. **B69**, 165414 (2010).
7. M.N. Ou, T.J. Yang, and Y.Y. Chen, Chinese J. Phys. **47**, 848 (2009).
8. M. Weissmann, G. Garsia, M. Kiwi, R. Ramirez, Phys. Rev. **B70**, 201401(R) (2004).
9. Y.J. Kang, J. Choi, C.Y. Moon, K.J. Chang, Phys. Rev. **B71**, 115441 (2005).
10. Y.-L. Mao, X.-H. Yan, and Y. Xiao, Nanotechnology **16**, 3092 (2005).
11. M. Weissmann, G. Garsia, M. Kiwi, R. Ramirez, C.C. Eu, Phys. Rev. **B73**, 125435 (2006).

12. *Y.-R. Jang and J.I. Lee*, Phys. Status Solidi **B244**, 4407 (2007).
13. *Y.J. Kang, K.J. Chang*, Physica **B376–377**, 311 (2006).
14. *J.C. Tung, G.Y. Guo*, Phys. Rev. **B76**, 094413 (2007).
15. *S.F. Wang, Y. Zhang, L.Y. Chen, J.M. Zhang, K.W. Xu*, Phys. Status Solidi **A208**, 97 (2011).
16. *Y. Xie, J.M. Zhang, and Y.P. Huo*, Eur. Phys. J. **B81**, 459 (2011).
17. *S.J. Luo, G.Y. Cuo, and A. Laref*, J. Phys. Chem. **113**, 14615 (2009).
18. *J.C. Tung, G.Y. Guo*, Comp. Phys. Commun. **182**, 84 (2011).
19. *B. Hope, A. Horsfield*, Phys. Rev. **B77**, 094442 (2008).
20. *P. Blaha, K. Schwarz, P.I. Sorantin, S.B. Trickey*, Comp. Phys. Commun. **59**, 399 (1990).
21. *J.P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof*, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).

В.Г. Бутько

ЕЛЕКТРОННА Й МАГНІТНА СТРУКТУРИ НАНОПРОВОДІВ Fe

Методами теорії функціоналу щільності виконано розрахунки зонної структури нанопроводів заліза з поперечними розмірами від мінімального, відповідного одноатомному ланцюжку, до 8 Å. Розрахунки проведено з урахуванням не тільки поперечної, але й поздовжньої оптимізації структурних параметрів нанопроводів.

Ключові слова: електронна структура, нанопровід, магнітні моменти, спінова щільність, рівень Фермі

V.G. Boutko

ELECTRONIC AND MAGNETIC STRUCTURES OF THE Fe NANOWIRES

The methods of density functional theory were used for calculations of the band structure of iron nanowires with lateral dimensions ranging from the minimum corresponding to a monatomic chain to 8 Å. The calculations were made with taking into account not only the transverse but also the longitudinal optimization of structural parameters of nanowires.

Keywords: electronic structure, nanowire, magnetic moments, spin density, Fermi level

Fig. 1. Structures of nanowires of varied cross-sections: *a* – linear chain of Fe atoms (Fe₁); two-layer elementary cells: *b* – 5 atoms of Fe (4 atoms form the first layer and one atom is the second layer) (Fe₅); *c* – 9 atoms of Fe (4 and 5) (Fe₉); *d* – 13 atoms of Fe (4 and 9) (Fe₁₃); *l*–4 are the numbers of shells

Fig. 2. Total density of electron states of the tested structures: *a* – Fe₁, *b* – Fe₅, *c* – Fe₉, *d* – Fe₁₃, *e* – bcc Fe

Fig. 3. Distribution of the total electron density (*a*) and spin density (*b*) of the Fe₁₃ structure in layer 2 (units of measurement are e/Å³)