

PACS: 73.22.-f

В.Г. Бутько, А.А. Гусев

СТРУКТУРНЫЕ, ЭЛЕКТРОННЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОПРОВОДОВ ЖЕЛЕЗА. ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ РАСЧЕТЫ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 6 апреля 2017 года

В рамках теории функционала плотности проведены расчеты электронной структуры нанопроводов (НП) железа с поперечными размерами до 12.6 \AA с учетом не только поперечной, но и продольной оптимизации структурных параметров. В поперечном сечении структура НП с ростом диаметра приближается к структуре ОЦК-железа. Установлено, что величины магнитных моментов атомов железа в НП зависят от количества ближайших соседей, а близость электронной и магнитной структур НП и объемного кристалла определяется средним количеством ближайших соседей, характеризующим НП.

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

1. Введение

Уникальные физико-химические свойства НП переходных металлов представляют большой научный интерес. Повышенное внимание к этим объектам связано в первую очередь с тем, что они являются главными кандидатами на применение во многих областях современных нанотехнологий: спинтронике, магнитной записи, высокочувствительных магнитных сенсорах и т.д. [1,2]. НП переходных металлов интенсивно изучались как экспериментально [3–9], так и теоретически [10–31]. Немало работ посвящено проблеме взаимодействия НП с кристаллической подложкой [23–26]. Наряду с тщательными исследованиями НП в форме линейной и зигзаг-цепочек атомов [27,28] и работами по переходу от линейных форм НП к трехмерным (от НП к наностержню) [29,30], практически нет публикаций, в которых рассматривались бы зависимости структурных, электронных и магнитных свойств НП от его диаметра, и отсутствует сравнение этих свойств с аналогичными для объемного кристалла. Поэтому имеет смысл провести тщательные расчеты свойств свободностоящих НП одного из переходных металлов в зависимости от диаметра провода. Таким образом, целью настоящей работы является систематическое изучение структурных, электронных и магнитных свойств НП железа различных поперечных размеров (от минимального, соответствующего одноатомной цепочке, до 12.6 \AA).

2. Модель и метод расчета

Исследуемые квазиодномерные кристаллические наноструктуры построены на основе α -фазы Fe (ОЦК-структура). Ось трансляции соответствует направлению (0,0,1). Структуры НП различных поперечных размеров приведены на рис. 1. Будем считать, что все атомы Fe, находящиеся на одинаковом расстоянии от оси НП, принадлежат одной оболочке. Структуру из n атомов железа в ячейке будем обозначать как Fe_n .

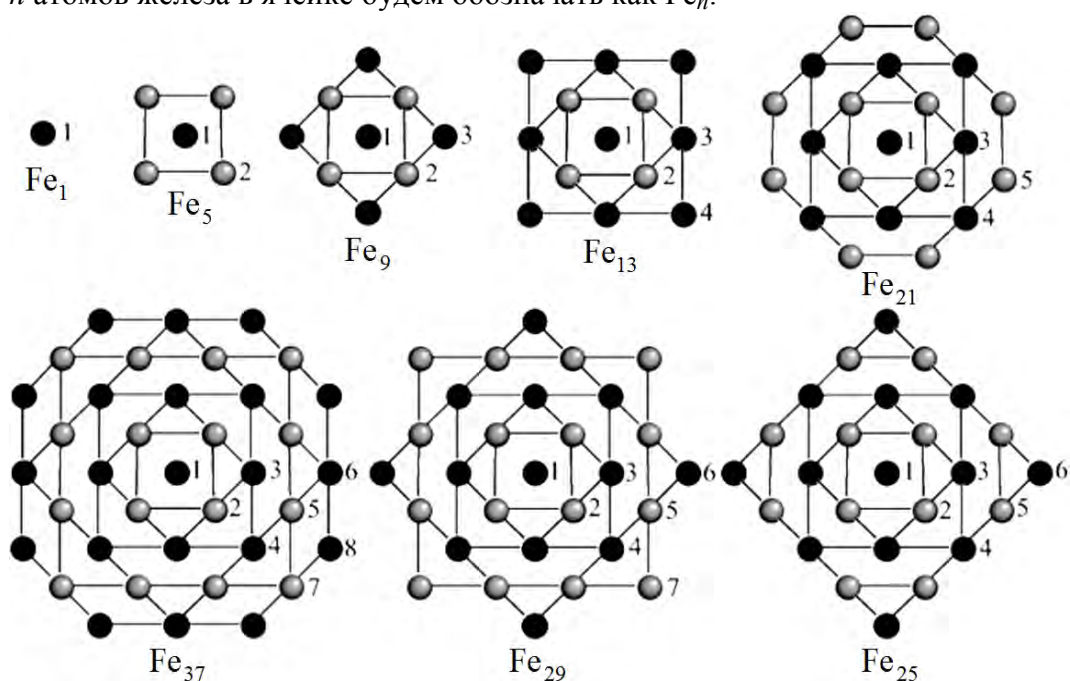


Рис. 1. Структура НП различных поперечных размеров: \bullet , \bullet – атомы Fe соответственно первого и второго слоев; 1–8 – номера оболочек

Расчеты проводили в рамках теории функционала плотности неэмпирическим полнопотенциальным методом линейаризованных присоединенных плоских волн (LAPW) – пакет WIEN2k [32]. Для обменно-корреляционного потенциала использовали обобщенное градиентное приближение (GGA – generalized gradient approximation) в виде, предложенном Perdew–Burke–Ernzenhof [33]. Число разбиений при интегрировании выбирали равным $3 \times 3 \times 24$, что соответствует 36 точкам в неприводимой части зоны Бриллюэна; использованный максимальный волновой вектор в наборе плоских волн соответствовал энергии 16 Ry. В результате 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 начало отсчета энергии. В процессе оптимизации выполняли требование, чтобы силы, действующие на атомы, были меньше, чем $0.1 \text{ eV/\text{Å}}$. Поскольку атомы Fe соседних НП находятся на расстоянии не менее 10 \AA , их взаимодействием можно пренебречь.

3. Структурные свойства

В объемно-центрированном кристалле каждый атом имеет 8 ближайших (первых) 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 квазиодномерных НП. По мере увеличения поперечных размеров нанопровода количество и первых, и вторых соседей растет, но для предельного из рассматриваемых случаев (37 атомов в элементарной ячейке) оно еще существенно отличается от количества соседей в кристалле (табл. 1, последняя строка). Уменьшение числа первых соседей при переходе от 9 к 13 и от 25 к 29 атомам элементарной ячейки объясняется тем, что при этом добавляются только внешние атомы Fe. Заметим, что количественные характеристики НП Fe₃₇ и ОЦК-Fe вполне сопоставимы.

Таблица 1

Количественные характеристики структур элементарных ячеек одномерных НП Fe_{*n*} и ОЦК-Fe

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
Fe ₂₁	9	12	6.10	4.67
Fe ₂₅	13	12	6.40	4.56
Fe ₂₉	13	16	6.07	4.76
Fe ₃₇	21	16	6.49	5.03
ОЦК-Fe	1	0	8	6

В табл. 2 представлены результаты оптимизации кристаллических НП Fe и ОЦК-Fe. Как видим, средние длины связей между ближайшими (столбец 3) и вторыми (столбец 4) соседями с ростом *n* становятся очень близкими к аналогичным для кристалла. Почти все радиусы оболочек отличаются от аналогичных в кристалле, но различия между ними уменьшаются с ростом поперечных размеров НП, и для структуры Fe₃₇ большинство этих расстояний становятся практически равными аналогичным для кристалла. Постоянная решетки *C* в направлении оси НП тоже увеличивается с ростом *n* (но значительно медленнее, чем величины, характеризующие поперечные размеры НП), и еще далека от значения *C* для кристалла.

Таблица 2

Оптимизированные структурные параметры НП Fe и ОЦК-Fe

Структура	C	l_1	l_2	r_2	r_3	r_4	r_5	r_6	r_7	r_8
Fe ₁	2.26	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Fe ₅	2.64	2.34	2.73	1.93	–	–	–	–	–	–
Fe ₉	2.66	2.44	2.90	2.06	2.88	–	–	–	–	–
Fe ₁₃	2.74	2.41	2.77	1.96	2.90	3.82	–	–	–	–
Fe ₂₁	2.71	2.44	2.86	2.03	2.89	4.07	4.53	–	–	–
Fe ₂₅	2.74	2.44	2.87	2.06	2.87	4.10	4.53	5.66	–	–
Fe ₂₉	2.74	2.44	2.84	2.00	2.91	3.99	4.62	5.74	5.85	–
Fe ₃₇	2.75	2.45	2.84	2.01	2.82	4.02	4.51	5.77	6.05	6.32
ОЦК-Fe	2.85	2.47	2.85	2.02	2.85	4.02	4.51	5.70	6.05	6.37

Примечание. C – постоянная решетки вдоль оси трансляции; l_1, l_2 – средние расстояния соответственно между первыми и вторыми соседями, Å; r_m – расстояние от оси трансляции до атома оболочки m , Å.

4. Электронные и магнитные свойства

Важной характеристикой электронной структуры НП, которая определяет, является ли система связанной, представляется энергия связи E_b (табл. 3). Для линейной цепочки Fe₁ она очень мала по сравнению с энергией связи кристалла, а для остальных НП она все еще меньше, чем в кристалле, но сравнима с ее величиной. Для НП Fe₃₇ энергия связи составляет почти 90% от ее значения для кристалла.

Таблица 3

Электронные свойства НП Fe и ОЦК-Fe

Структура	E_b	$N_{\text{tot}}(E_F)$	P
Fe ₁	–1.586	3.71	0.96
Fe ₅	–3.348	1.66	0.73
Fe ₉	–3.954	0.73	0.58
Fe ₁₃	–4.010	0.98	0.66
Fe ₂₁	–4.314	1.02	0.30
Fe ₂₅	–4.348	0.98	0.12
Fe ₂₉	–4.348	1.12	0.45
Fe ₃₇	–4.477	1.10	0.06
ОЦК-Fe	–5.025	1.05	–0.64

Примечание. E_b – энергия связи, приходящаяся на один атом металла, eV; $N_{\text{tot}}(E_F)$ – полная плотность электронных состояний на уровне Ферми, states/(eV·cell·atom); P – степень спиновой поляризации электронов.

Как известно, проводимость системы пропорциональна полной плотности электронных состояний на уровне Ферми $N_{\text{tot}}(E_F)$. Из табл. 3 видно, что значения $N_{\text{tot}}(E_F)$ для различных НП железа с ростом числа атомов в элементарной ячейке стремятся к значениям для кристалла.

Характерным параметром магнитной структуры является степень спиновой поляризации электронов на уровне Ферми. Она определяется как $P = \frac{N_{\downarrow}(E_F) - N_{\uparrow}(E_F)}{N_{\downarrow}(E_F) + N_{\uparrow}(E_F)}$, где $N_{\downarrow}(E_F)$ и $N_{\uparrow}(E_F)$ представляют полную плотность

электронных состояний на уровне Ферми со спином соответственно вниз и вверх. Данные табл. 3 свидетельствуют, что: 1) величина P у НП Fe положительная, а у кристалла – отрицательная; 2) для НП с ростом n значение P понижается, и для структуры Fe₃₇ оно почти нулевое.

Магнитные моменты μ_n атомов Fe для всех НП приведены в табл. 4. В среднем, как и следовало ожидать, с ростом поперечных размеров НП значения μ уменьшаются, а с удалением от оси НП они увеличиваются [18,34]. На примере Fe₃₇ рассмотрим рассчитанные магнитные моменты более пристально. У атомов первых 5 оболочек величина μ изменяется в пределах от 2.1 до 2.4 μ_B , у атомов 6-й и 8-й оболочек $\mu > 2.8 \mu_B$, а у атомов 7-й оболочки $\mu \sim 2.7 \mu_B$. Распределение координационных чисел по оболочкам для Fe₃₇ следующее: у атомов первых 5 оболочек – по 8 ближайших соседей, у 6-й и 8-й оболочек – по 4 и у атомов 7-й оболочки – 6.

Таблица 4

Магнитные моменты μ_n атомов Fe и ОЦК-Fe

Структура	μ_1	μ_2	μ_3	μ_4	μ_5	μ_6	μ_7	μ_8	μ_{tot}
Fe ₁	3.052	–	–	–	–	–	–	–	3.052
Fe ₅	2.142	2.994	–	–	–	–	–	–	2.824
Fe ₉	2.619	2.684	2.860	–	–	–	–	–	2.775
Fe ₁₃	2.099	2.170	2.972	2.913	–	–	–	–	2.640
Fe ₂₁	2.294	2.473	2.333	2.716	2.893	–	–	–	2.644
Fe ₂₅	2.512	2.428	2.542	2.443	2.552	2.772	–	–	2.547
Fe ₂₉	2.280	2.354	2.278	2.539	2.677	2.814	2.917	–	2.597
Fe ₃₇	2.165	2.078	2.261	2.438	2.294	2.858	2.711	2.803	2.495
ОЦК-Fe	2.203	2.203	2.203	2.203	2.203	2.203	2.203	2.203	2.203

Примечание. μ_n – магнитный момент атома Fe, принадлежащего оболочке n , μ_B ; μ_{tot} – средний по ячейке магнитный момент атома Fe.

Наблюдается полное соответствие между числом первых соседей у атома и величинами магнитных моментов атомов. Чем меньше у атома Fe ближайших соседей, тем выше его магнитный момент. Сравним плотности d -со-

стояний Fe в кристалле и в НП Fe₃₇ при различном ближайшем окружении (рис. 2). При наличии 8 соседей плотности *d*-состояний Fe в кристалле и НП довольно близки и для спина вверх, и для спина вниз (рис. 2,*а*). Следовательно, магнитные моменты у атомов НП, имеющих 8 ближайших соседей, не будут сильно отличаться от магнитных моментов атомов в кристалле. При уменьшении числа ближайших соседей до 6 происходит перераспределение плотности *d*-состояний Fe: плотность со спином вверх увеличивается, а со спином вниз – уменьшается (рис. 2,*б*), т.е. магнитный момент тоже увеличивается. При дальнейшем уменьшении числа ближайших соседей до 4 происходит еще большее перераспределение электронной плотности и соответственно магнитный момент еще больше увеличивается (рис. 2,*в*).

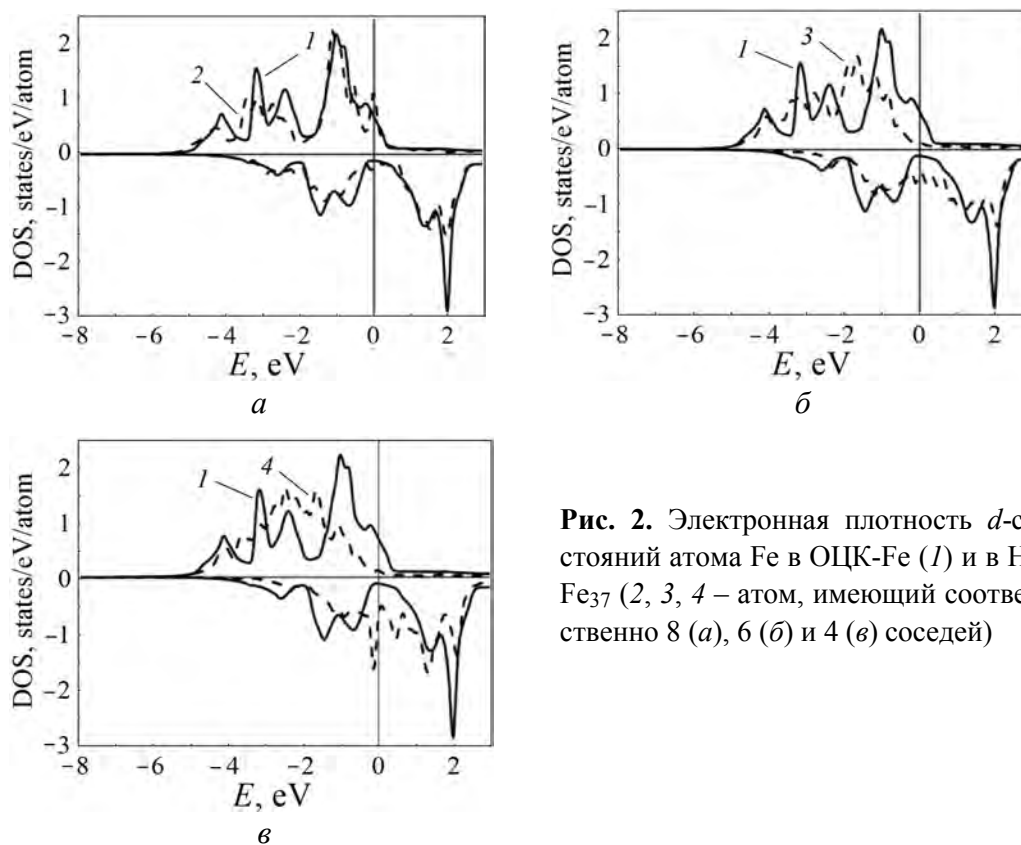


Рис. 2. Электронная плотность *d*-состояний атома Fe в ОЦК-Fe (1) и в НП Fe₃₇ (2, 3, 4 – атом, имеющий соответственно 8 (*а*), 6 (*б*) и 4 (*в*) соседей)

На уровне Ферми различия в плотности *d*-состояний Fe со спином вверх и со спином вниз для всех вышерассмотренных вариантов особенно наглядны (рис. 2). Анализ графиков плотности *d*-состояний Fe качественно объясняет полученные значения степени спиновой поляризации электронов. Если рассматривать спиновую поляризацию каждого атома НП, то при 8 ближайших соседях величина *P* отрицательна и близка к ее значению для кристалла, при 6 и 4 соседях величина *P* положительна и растет с уменьшением числа соседей. Следовательно, можно утверждать, что знак и величина степени спиновой поляризации НП определяются соотношением координационных чисел по оболочкам.

Распределение полной электронной плотности для структуры Fe_{37} показано на рис. 3, I. Как видим, вокруг внешних атомов Fe распределение его электронной плотности (оболочки 6, 7 и 8) существенно отличается от такового вокруг внутренних атомов, у которых оно почти эквивалентно. Рис. 3, I позволяет наглядно увидеть различия в положениях атомов НП Fe_{37} и ОЦК-железа в поперечных слоях. Можно сказать, что формируется сердцевина (оболочки 1–4), где положения атомов НП и кристалла практически совпадают. Для оболочек 5–7 отклонения положений атомов НП от положений атомов кристалла минимальны, и только для оболочки 8 они заметны. В целом в поперечном сечении структура НП Fe_{37} совпадает со структурой ОЦК-Fe.

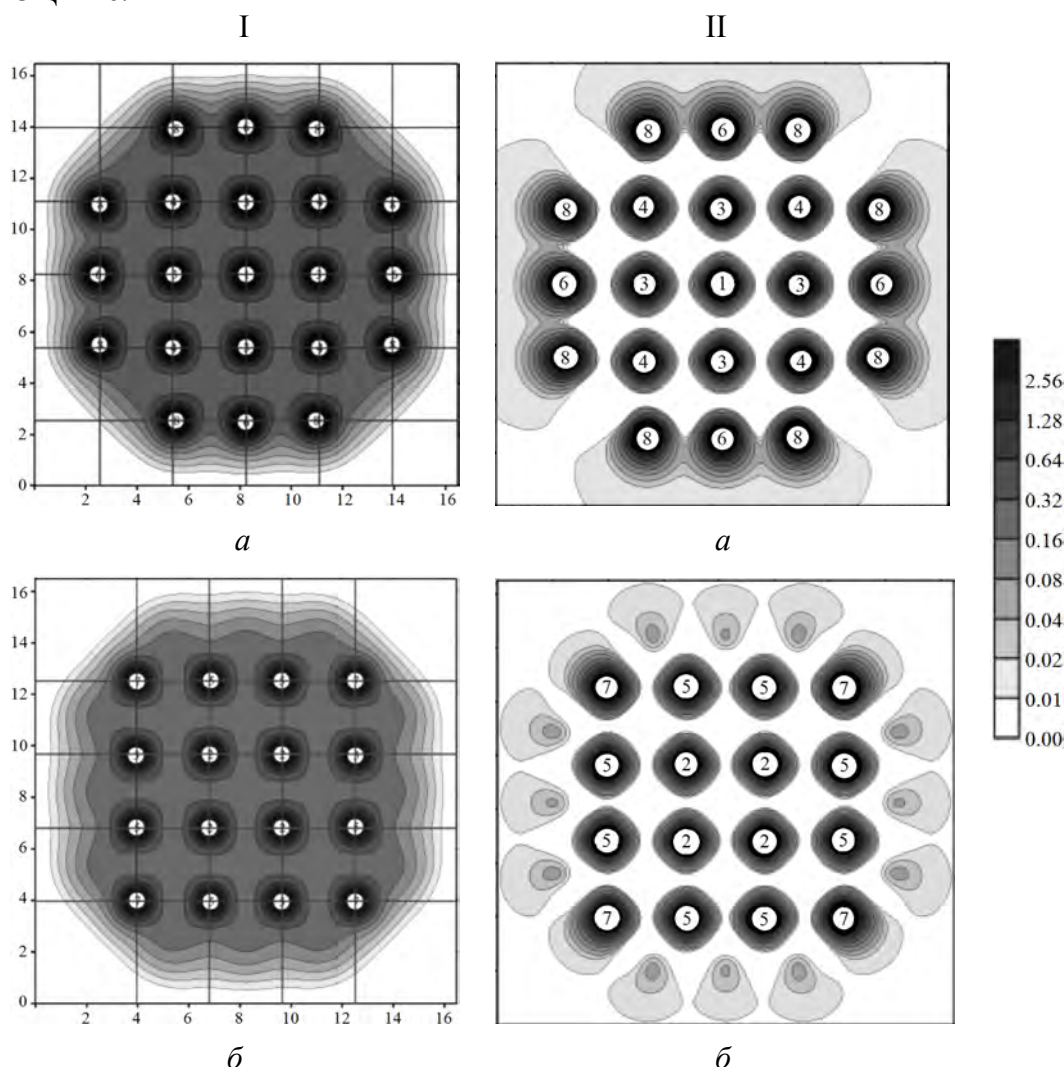


Рис. 3. Распределение полной (I) и спиновой (II) электронной плотности ($\text{e}/\text{\AA}^3$) в поперечных плоскостях НП Fe_{37} : *a* – слой 1, *б* – слой 2. Внешний контур соответствует электронной плотности $0.01 \text{ e}/\text{\AA}^3$, которая в каждом следующем контуре увеличивается в 2 раза. На рисунки I наложена сетка, узлы которой соответствуют положениям атомов ОЦК-Fe

Распределение спиновой плотности для НП Fe₃₇ приведено на рис. 3,П. Для всех внутренних атомов положительная спиновая плотность быстро понижается вблизи ядра железа, а дальше находится область небольшой отрицательной спиновой плотности. Таким образом, магнитный момент Fe хорошо локализован на его внутренних атомах (оболочки 1–5). На внешних атомах Fe спиновая плотность существенно нелокальна и характерно вытянута от центра.

5. Заключение

В поперечном сечении структуры НП Fe₃₇ и ОЦК-Fe практически совпадают. Постоянная решетки C в направлении оси НП медленно увеличивается с ростом n и еще далека от значения C для кристалла. Величины магнитных моментов атомов Fe растут с уменьшением числа ближайших соседей у атома. Магнитные моменты атомов Fe в среднем понижаются с ростом поперечных размеров НП. Знак и величина степени спиновой поляризации полностью определяются соотношением координационных чисел по оболочкам НП.

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. N. Grobert, W.K. Hsu, Y.Q. Zhu, J.P. Hare, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, M. Terrones, H. Terrones, P. Pedish, M. Ruhle, R. Escudero, F. Moralez, Appl. Phys. Lett. **75**, 3363 (1999).
6. S. Karmakar, S.M. Sharma, P.V. Teredesai, A.K. Sood, Phys. Rev. **B69**, 165414 (2010).
7. M.N. Ou, T.J. Yang, Y.Y. Chen, Chinese Journal of Physics **47**, 848 (2009).
8. Y.P. Ivanov, L.G. Vivas, A. Asenjo, A. Chuvilin, O. Chubukalo-Fesenko, M. Vazquez, EPL **102**, 1709 (2013).
9. A. Briones-Leon, P. Ayala, X. Liu, K. Yanagi, E. Weschke, M. Eisterer, H. Jiang, H. Kataura, T. Pichler, H. Shiozava, Phys. Rev. **B87**, 195435 (2013).
10. M. Weissmann, G. Garsia, M. Kiwi, R. Ramirez, Phys. Rev. **B70**, 201401(R) (2004).
11. Y.J. Kang, J. Choi, C.Y. Moon, K.J. Chang, Phys. Rev. **B71**, 115441 (2005).
12. Y.L. Mao, X.H. Yan, Y. Xiao, Nanotechnology **16**, 3092 (2005).
13. M. Weissmann, G. Garsia, M. Kiwi, R. Ramirez, C.C. Eu, Phys. Rev. **B73**, 125435 (2006).
14. Y.R. Jang, J.I. Lee, Phys. Status Solidi **B244**, 4407 (2007).
15. Y.J. Kang, K.J. Chang, Physica **B376–377**, 311 (2006).
16. J.C. Tung, G.Y. Guo, Phys. Rev. **B76**, 094413 (2007).
17. S.F. Wang, Y. Zhang, L.Y. Chen, J.M. Zhang, K.W. Xu, Phys. Status Solidi **A208**, 97 (2011).
18. Y. Xie, J.M. Zhang, Y.P. Huo, Eur. Phys. J. **B81**, 459 (2011).

19. J. Kazeroonski, S. Piskunov, Y.F. Zhukovskii, P.N. D'yachkov, S. Bellucci, Chem. Phys. Lett. **577**, 92 (2013).
20. E.M. Diniz, R.W. Nunes, H. Chacham, M.S.C. Mazzoni, Phys. Rev. **B81**, 153413 (2010).
21. F.I. Horga, A. Mananes, M.J. Lopez, J.A. Alonso, Phys. Rev. **B87**, 085402 (2013).
22. V.V. Ivanovskaya, C. Köhler, G. Seifert, Phys. Rev. **B75**, 075410 (2007).
23. S.J. Luo, G.Y. Cuo, J. Laref, Phys. Chem. **113**, 14615 (2009).
24. J.C. Tung, G.Y. Guo, Comp. Phys. Commun. **182**, 84 (2011).
25. R. Mazzarello, E. Tosatti, Phys. Rev. **B79** 134402 (2009).
26. Y. Mokrousov, A. Thiess, S. Heinze, Phys. Rev. **B80** 195420 (2009).
27. J.C. Tung, G.Y. Guo, Phys. Rev. **B76**, 094413 (2007).
28. C. Ataca, S. Cahangirov, E. Durgun, Y.R. Jang, S. Ciraci, Phys. Rev. **B77**, 214413 (2008).
29. M. Zeleny, M. Sob, J. Hafner, Phys. Rev. **B79**, 134421 (2009).
30. M. Zeleny, M. Sob, J. Hafne, Phys. Rev. **B80**, 144414 (2009).
31. T. Shimada, Y. Ishii, T. Kitamura, Phys. Rev. **B84**, 174406 (2011).
32. P. Blaha, K. Schwarz, P.I. Sorantin, S.B. Trickey, Comp. Phys. Commun. **59**, 399 (1990).
33. J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
34. В.Г. Бутько, А.А. Гусев, Т.Н. Шевцова, Ю.Г. Пашкевич, ФНТ **38**, 1433 (2012).

V.G. Boutko, A.A. Gusev

STRUCTURAL, ELECTRONIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF IRON NANOWIRES. FIRST-PRINCIPLES CALCULATIONS

Using the theory of the density functional, calculations of the electronic structure of iron nanowires (NW) with transverse dimensions up to 12.6 Å are made. The calculations are carried out with taking into account not only transverse, but also longitudinal optimization of the structural parameters of NW. In the cross section, the structure of NW approaches the structure of the bcc Fe, as the diameter rises. It is shown that the magnitudes of the magnetic moments of the Fe atoms in the NW depend on the number of the nearest neighbors in the corresponding atom. The proximity of the electronic and magnetic structure of the nanowire and the bulk crystal is determined by the average number of the nearest neighbors that characterizes the NW.

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

Fig. 1. The structure of NW with different transverse dimensions: ●, ● – the Fe atoms of the first and the second layer, respectively; 1–8 – shell numbers

Fig. 2. Electronic density of *d*-states of Fe atom in bcc Fe (*I*) and in NW Fe₃₇ (2, 3, 4 – atom with 8 (*a*), 6 (*b*) and 4 (*c*) nearest neighbors

Fig. 3. Distribution of the total (I) and spin (II) electron density (in e/Å³) in the transverse planes of the NW Fe₃₇: *a* – layer 1, *b* – layer 2. The outer contour corresponds to the electron density of 0.01 e/Å³, in every subsequent contour, the density increases by a factor of 2. The mesh is superimposed on the figures (I), with the nodes corresponding to the positions of the bcc Fe atoms