

## Структурные, электронные и магнитные свойства нанопроводов железа различного диаметра

В.Г. Бутко, А.А. Гусев, Т.Н. Шевцова, Ю.Г. Пашкевич

*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Розы Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина  
E-mail: boutko@teor.fti.ac.donetsk.ua*

Статья поступила в редакцию 18 мая 2012 г.

Методами теории функционала плотности выполнены расчеты электронной структуры нанопроводов железа с поперечными размерами до 9 Å. Расчеты проведены с учетом не только поперечной, но и продольной оптимизации структурных параметров нанопроводов. Показано, что магнитные моменты на атомах Fe в среднем уменьшаются с ростом поперечных размеров нанопровода, а с удалением от оси нанопровода они увеличиваются. Для структур Fe<sub>1</sub> и Fe<sub>9</sub> получена гигантская энергия магнитной анизотропии.

Методами теорії функціонала щільності виконано розрахунки електронної структури нанодротів заліза з поперечними розмірами до 9 Å. Розрахунки проведено з урахуванням не лише поперечної, але і подовжньої оптимізації структурних параметрів нанодротів. Показано, що магнітні моменти на атомах Fe в середньому зменшуються із зростанням поперечних розмірів нанодроту, а з віддаленням від осі нанодроту вони збільшуються. Для структур Fe<sub>1</sub> і Fe<sub>9</sub> отримано велетенську енергію магнітної анизотропії.

PACS: 73.22.-f Электронная структура наноразмерных материалов и родственных систем;  
75.75.-c Магнитные свойства наноструктур.

Ключевые слова: нанопровод, магнитная анизотропия, магнитный момент, плотность состояний, зонная структура.

### 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 работ 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 несоответствия длин трансляции нанотрубки и нанопровода, стоит рассматривать скорее как качественные, чем количественные. Поэтому есть смысл вначале провести тщательные расчеты свойств свободно стоящих нанопроводов. Цель настоящей работы — систематическое изучение структурных, электронных и магнитных свойств нанопроводов железа различных поперечных размеров (от минимального, соответствующего одноатомной цепочке, до 9 Å).

**Модель и метод расчета**

Одномерные кристаллические наноструктуры построены на основе  $\alpha$ -фазы Fe (ОЦК структура). Ось трансляции соответствует направлению (0,0,1). Структуры нанопроводов различных поперечных размеров приведены на рис. 1. Номера атомов на рис. 1 соответствуют номерам оболочек. Все атомы Fe, принадлежащие одной оболочке, находятся на одинаковом расстоянии от оси нанопровода. Структуру из  $n$  атомов железа в ячейке будем обозначать  $Fe_n$ .

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 Ридб. 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  $0,1 \text{ эВ/\text{Å}}$ . Поскольку атомы Fe соседних нанопроводов находятся на расстоянии не менее  $8 \text{ \AA}$ , их взаимодействием можно пренебречь.

**Структурные свойства**

Структура ОЦК определяется тем, что каждый атом имеет 8 ближайших и 6 вторых соседей. Именно средним числом на атом первых и вторых соседей можно характеризовать степень близости одномерной структуры к объемной. В табл. 1 приведены данные для рас-

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
$Fe_{21}$	9	12	6,10	4,67
ОЦК	1	0	8	6

считываемых одномерных нанокристаллов. Количество соседей и первых, и вторых растет по мере увеличения поперечника нанопровода, но их значения для предельного из рассматриваемых случаев (21 атом в элементарной ячейке) еще существенно отличаются от кристаллических (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.

В табл. 2 приведены результаты оптимизации одномерных ферромагнитных кристаллических нанопроводов. В последней строчке приведены данные для ОЦК Fe. При расчете свойств кристалла, чтобы сравнение результатов было корректным, выбирались такие же параметры (количество точек в обратном пространстве, число плоских волн и т.д.), как и для расчета свойств нанопроводов. Столбцы 3–6 — это длины связей между ближайшими атомами (они из разных слоев элементарной ячейки); 7–11 — 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. Для линейной цепочки ( $Fe_1$ ) она очень мала (17 столбец) по сравнению с энергией связи кристалла, для остальных нанопроводов энергия связи все еще меньше, но сравнима с кристаллической. Постоянная решетки  $c$  увеличивается с рос-

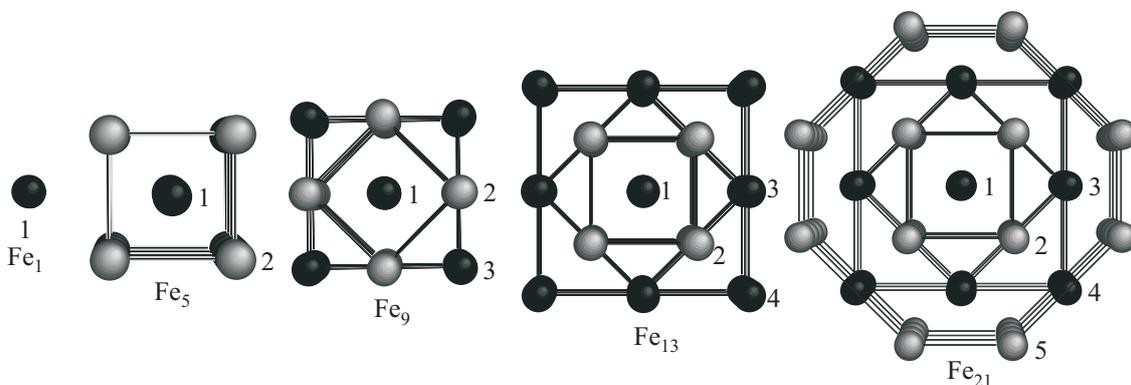


Рис. 1. Структура нанопроводов различных поперечных размеров. Атомы Fe первого слоя темные, второго — светлые. 1–5 — номера оболочек.

Таблица 2. Оптимизированные структурные параметры и энергии связи нанопроводов Fe

Структура	<i>c</i>	<i>L</i> <sub>12</sub>	<i>L</i> <sub>23</sub>	<i>L</i> <sub>24</sub>	<i>L</i> <sub>35</sub>	<i>L</i> <sub>45</sub>	<i>L</i> <sub>22</sub>	<i>L</i> <sub>13</sub>	<i>L</i> <sub>34</sub>	<i>L</i> <sub>25</sub>	<i>L</i> <sub>55</sub>	<i>R</i> <sub>2</sub>	<i>R</i> <sub>3</sub>	<i>R</i> <sub>4</sub>	<i>R</i> <sub>5</sub>	<i>E</i> <sub><i>b</i></sub> , эВ
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Fe <sub>1</sub>	2,26															1,586
Fe <sub>5</sub>	2,64	2,34					2,73					1,93				3,348
Fe <sub>9</sub>	2,66	2,45	2,43				2,91	2,88				2,06	2,88			3,954
Fe <sub>13</sub>	2,74	2,39	2,47	2,31			2,77	2,90	2,71			1,96	2,90	3,82		4,010
Fe <sub>21</sub>	2,71	2,44	2,45	2,45	2,41	2,47	2,88	2,89	2,88	2,87	2,77	2,03	2,89	4,07	4,53	4,314
ОЦК	2,85	2,47	2,47	2,47	2,47	2,47	2,85	2,85	2,85	2,85	2,85	2,02	2,85	4,02	4,51	5,025

Примечание: *c* — постоянная решетки вдоль оси трансляции; *L*<sub>*m**n*</sub> — наименьшее расстояние между атомами, принадлежащими оболочкам *m* и *n*, Å; *R*<sub>*n*</sub> — расстояние от оси трансляции до атома оболочки *n*, Å; *E*<sub>*b*</sub> — энергия связи, приходящаяся на один атом металла, эВ.

том поперечника нанотрубки, но тоже еще далеко от кристаллической. Нанопровода со структурами Fe<sub>5</sub> и Fe<sub>13</sub> в поперечном сечении как бы поджаты (соответственно столбцы 13 и 15), для Fe<sub>9</sub> и Fe<sub>21</sub>-нанопроводов наблюдается противоположная тенденция (столбцы 14 и 16). Дело в том, что структуры Fe<sub>5</sub> и Fe<sub>13</sub> можно представить как состоящие из одной и четырех ОЦК ячеек Fe.

### Электронные и магнитные свойства

Плотность электронных состояний (DOS) для всех структур Fe<sub>*n*</sub> и ОЦК железа приведена на рис. 2. Она полностью определяется *d*-электронами Fe. Если для структур Fe<sub>1</sub> и Fe<sub>5</sub> плотность состояний явно не имеет характерных особенностей таковой для кристалла, то

уже для структур Fe<sub>13</sub> и Fe<sub>21</sub> плотность состояний вполне сопоставима с кристаллической. Распределение полной электронной плотности для структуры Fe<sub>21</sub> представлено на рис. 3 и 4. Распределение электронной плотности вокруг внешних атомов Fe (оболочки 4 и 5) существенно отличается от распределения плотности вокруг внутренних атомов, которые представляются почти эквивалентными. Важный параметр структуры — спиновая поляризация электронов на уровне Ферми:

$$P = \frac{N_{\downarrow}(E_F) - N_{\uparrow}(E_F)}{N_{\downarrow}(E_F) + N_{\uparrow}(E_F)},$$

где *N*<sub>↓</sub>(*E*<sub>*F*</sub>) и *N*<sub>↑</sub>(*E*<sub>*F*</sub>) 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.

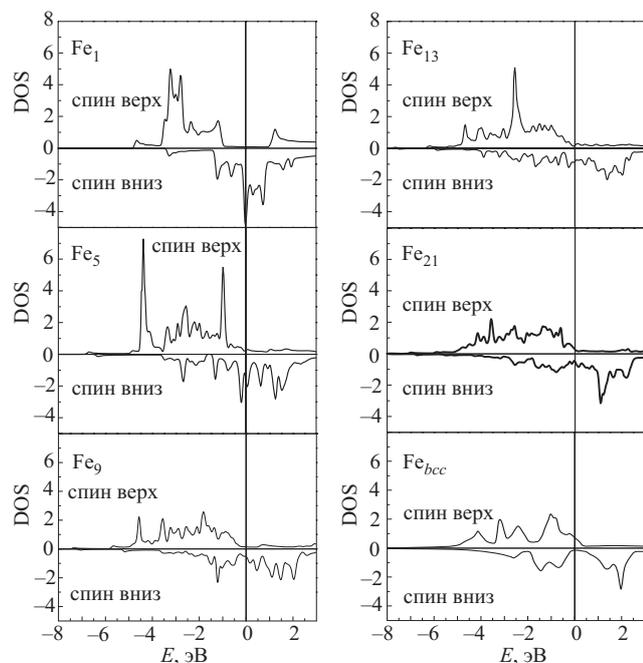


Рис. 2. Полная плотность электронных состояний (DOS) [состояний/(эВ·ячейку)] рассматриваемых нанопроводов и ОЦК Fe.

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 для структуры Fe<sub>21</sub> приведено на рис. 5 и 6. Спиновая плотность существенно нелокальна и характерно вытянута от центра на внешних атомах Fe.

Симметрия рассматриваемых нанопроводов ниже кристаллической, поэтому градиент электрического поля (ГЭП) на ядрах Fe оказывается не нулевым. ГЭП характеризуется двумя величинами: главной компонентой тензора ГЭП *V*<sub>*zz*</sub> 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*<sub>*zz*</sub> на внешних ядрах Fe больше, чем на внутренних, и при росте поперечных размеров нанопровода в целом падает. Величины, пропорциональные ГЭП, могут быть измерены, например, в мессбауэровских экспериментах.

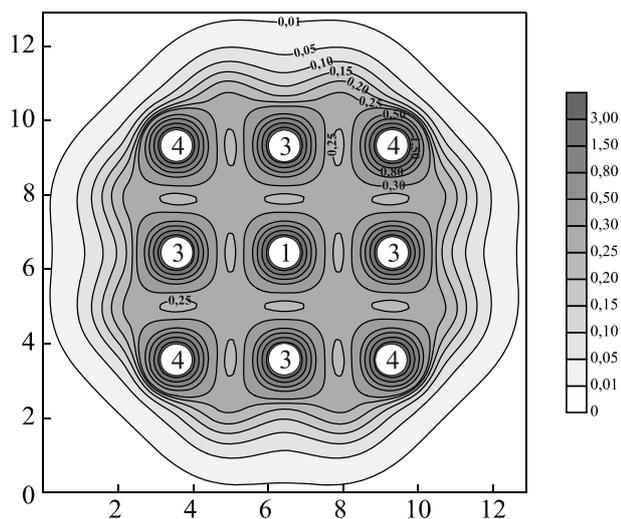


Рис. 3. Распределение полной электронной плотности структуры Fe<sub>21</sub> в слое 1. В единицах e/Å<sup>3</sup>.

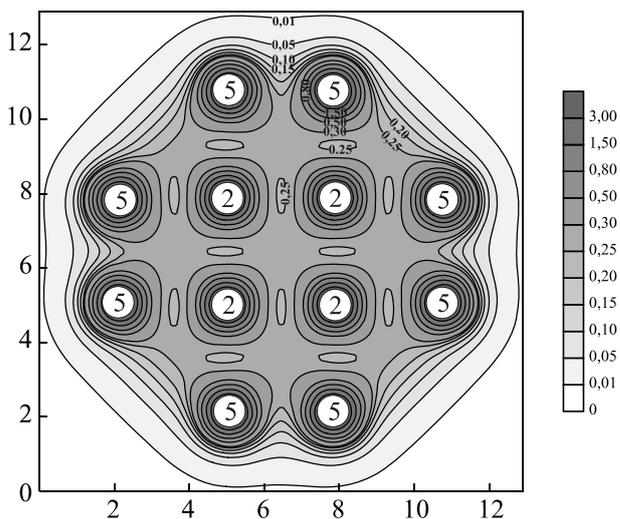


Рис. 4. Распределение полной электронной плотности структуры Fe<sub>21</sub> в слое 2. В единицах e/Å<sup>3</sup>.

Таблица 3. Магнитный момент  $\mu_n$  на атомах Fe и спиновая поляризация электронов  $P$

Структура	$\mu_1$	$\mu_2$	$\mu_3$	$\mu_4$	$\mu_5$	$\mu_{tot}$	$P$
Fe <sub>1</sub>	3,052					3,052	0,96
Fe <sub>5</sub>	2,142	2,994				2,824	0,73
Fe <sub>9</sub>	2,619	2,684	2,860			2,775	0,58
Fe <sub>13</sub>	2,099	2,170	2,972	2,913		2,640	0,66
Fe <sub>21</sub>	2,294	2,473	2,333	2,716	2,893	2,644	0,30
ОЦК	2,203	2,203	2,203	2,203	2,203	2,203	0,59

Примечание:  $\mu_n$  — магнитный момент на атоме Fe, принадлежащем оболочке  $n$  в единицах  $\mu_B$ ;  $\mu_{tot}$  — средний по ячейке магнитный момент атома Fe.

Энергия магнитной анизотропии нанопровода состоит из электронного вклада и вклада, зависящего от энергии диполь-дипольного взаимодействия магнитных моментов атомов:  $E_A = E^{el} + E^d$ .

Электронная часть магнитной анизотропии  $E^{el}$  определяется как разница полных энергий нанопроводов с намагниченностью перпендикулярно оси нанопровода и вдоль оси в расчете на один атом Fe. Магнитный момент перпендикулярно оси нанопровода может быть

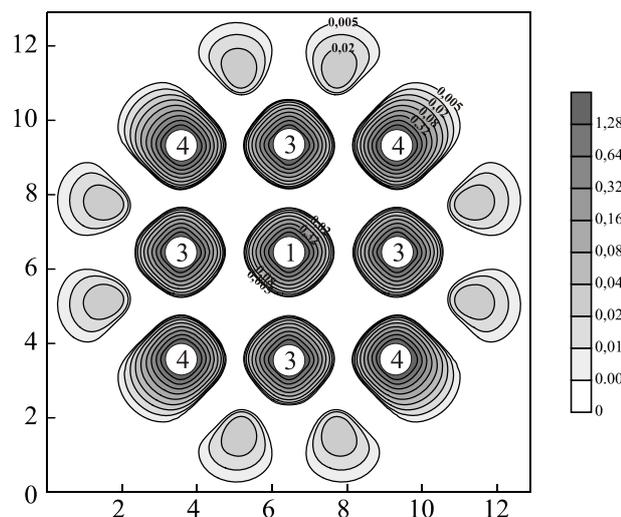


Рис. 5. Распределение спиновой плотности структуры Fe<sub>21</sub> в слое 1. В единицах e/Å<sup>3</sup>.

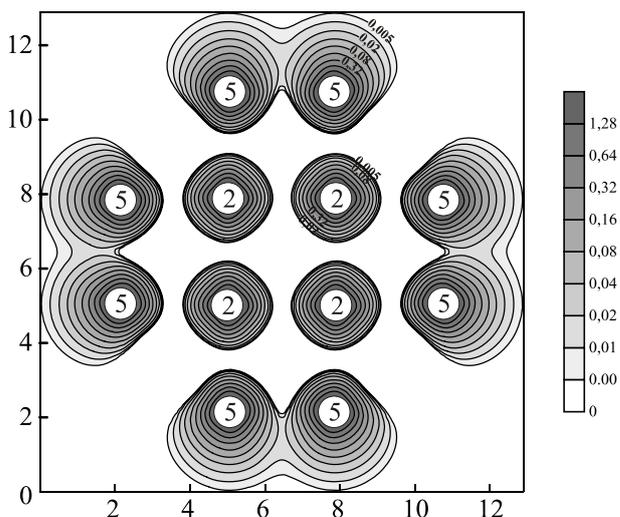


Рис. 6. Распределение спиновой плотности структуры Fe<sub>21</sub> в слое 2. В единицах e/Å<sup>3</sup>.

Таблица 4. Главная компонента тензора ГЭП и фактор асимметрии на ядрах Fe

Структура	$V_{zz}^1(\eta)$	$V_{zz}^2(\eta)$	$V_{zz}^3(\eta)$	$V_{zz}^4(\eta)$	$V_{zz}^5(\eta)$
Fe <sub>1</sub>	-17,32 (0)				
Fe <sub>5</sub>	-3,18 (0)	-7,07 (0,50)			
Fe <sub>9</sub>	-1,18 (0)	6,55 (0,36)	6,39 (0,29)		
Fe <sub>13</sub>	0,80 (0)	0,55 (0,06)	6,26 (0,01)	-4,29 (0,16)	
Fe <sub>21</sub>	-1,27 (0)	0,61 (0,61)	-1,19 (0,70)	5,20 (0,10)	5,94(0,15)

Примечание:  $V_{zz}^n$  — главная компонента тензора ГЭП на ядре Fe, принадлежащего оболочке  $n$ . ГЭП в единицах  $10^{21}$  В/м<sup>2</sup>.

направлен или по одной из осей  $X(Y)$ , или строго между ними. Наименьшие значения электронной части энергии анизотропии  $E^{xx} - E^{zz}$  или  $E^{xy} - E^{zz}$  приведены в табл. 5. Положительное значение  $E_A$  показывает, что ось нанопровода является легкой осью намагниченности. Соответственно, отрицательное значение  $E_A$  означает, что плоскость легкого намагничивания перпендикулярна оси нанопровода.

Для линейной цепочки Fe<sub>1</sub> получена гигантская энергия магнитной анизотропии, значительно большая, чем в [14]. Аналогичный результат получен и для структуры Fe<sub>9</sub>.

Таблица 5. Энергия магнитной анизотропии  $E_A$  (в мэВ) нанопроводов железа

Структура	$E^e$		$E^d$	$E^A$
	$E^{xx} - E^{zz}$	$E^{xy} - E^{zz}$		
Fe <sub>1</sub>	-7,090	-	0,311	-6,779
Fe <sub>5</sub>	0,682		0,195	0,877
Fe <sub>9</sub>		-16,892	0,199	-16,693
Fe <sub>13</sub>	0,091		0,119	0,210
Fe <sub>21</sub>		0,286	0,067	0,353

### Выводы

1. Постоянная решетки  $c$  увеличивается с ростом поперечных размеров нанопровода, но еще далека от кристаллической.

2. Для Fe<sub>5</sub> и Fe<sub>13</sub> нанопровода в поперечном сечении как бы поджаты. Это связано с тем, что эти структуры можно представить как состоящие из одной и четырех ОЦК ячеек Fe.

3. Величина магнитных моментов на атомах Fe в среднем уменьшается с ростом поперечных размеров нанопровода. При этом магнитные моменты атомов Fe увеличиваются с удалением от оси нанопровода.

5. Для структур Fe<sub>1</sub> и Fe<sub>9</sub> получена гигантская энергия магнитной анизотропии типа легкой плоскости.

6. При малых  $n$  тип (знак) анизотропии существенным образом зависит от количества атомов в элементарной ячейке нанопровода, при этом вклад диполь-дипольного взаимодействия уменьшается с ростом  $n$ .

Работа выполнена при поддержке программы «Фундаментальные проблемы наноструктурных систем, на-

номатериалов, нанотехнологий» (грант № 91/12-Н), а также Государственной программы внедрения и использования GRID-технологий (грант № 232). Расчеты проведены на GRID-кластере ДонФТИ НАНУ.

1. K. Svensson, H. Olin, and E. Olsson, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 145901 (2004).
2. N.Y. Jin-Phillipp and M. Puhle, *Phys. Rev. B* **70**, 245421 (2004).
3. J.H. Warner, M.H. Rummeli, A. Bachmatiak, and B. Büchner, *Phys. Rev. B* **81**, 155419 (2010).
4. C. Guerret-Piécourt, Y. Le Bouar, A. Loiseau, and H. Pascard, *Nature* **372**, 761 (1994).
5. G.E. Grechnev, V.A. Desnenko, A.V. Fedorchenko, A.S. Panfilov, L.Yu. Matrui, Yu.I. Prylutskyy, M.I. Grybova, U. Ritter, P. Scharff, and Yu.A. Kolesnichenko, *Fiz. Nizk. Temp.* **36**, 1347 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 1086 (2010)].
6. S. Karmakar, S.M. Sharma, P.V. Teredesai, and A.K. Sood, *Phys. Rev. B* **69**, 165414 (2010).
7. M.N. Ou, T.J. Yang, and Y.Y. Chen, *Chin. J. Phys.* **47**, 848 (2009).
8. M. Weissmann, G. Garsia, M. Kiwi, and R. Ramirez, *Phys. Rev. B* **70**, 201401(R) (2004).
9. Y.J. Kang, J. Choi, C.Y. Moon, and K.J. Chang, *Phys. Rev. B* **71**, 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, and C.C. Eu, *Phys. Rev. B* **73**, 125435 (2006).
12. Y.-R. Jang and J.I. Lee, *Phys. Status Solidi B* **244**, 4407 (2007).
13. Y.J. Kang and K.J. Chang, *Physica B* **376–377**, 311 (2006).
14. J.C. Tung and G.Y. Guo, *Phys. Rev. B* **76**, 094413 (2007).
15. S.F. Wang, Y. Zhang, L.Y. Chen, J.M. Zhang, and K.W. Xu, *Phys. Status Solidi A* **208**, 97 (2011).
16. Y. Xie, J.M. Zhang, and Y.P. Huo, *Eur. Phys. J. B* **81**, 459 (2011).
17. S.J. Luo, G.Y. Cuo, and J. Laref, *Phys. Chem.* **113**, 14615 (2009).
18. J.C. Tung and G.Y. Guo, *Comp. Phys. Commun.* **182**, 84 (2011).
19. B. Hope and A. Horsfield, *Phys. Rev. B* **77**, 094442 (2008).
20. P. Blaha, K. Schwarz, P.I. Sorantin, and S.B. Trickey, *Comp. Phys. Commun.* **59**, 399 (1990).
21. J.P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).

**The structural, electronic and magnetic properties of iron nanowires with different diameters**

**V.G. Boutko, A.A. Gusev, T.N. Shevtsova,  
and Yu.G. Pashkevich**

The electronic structure of iron nanowires of transverse dimensions up to 9 Å was calculated by the density functional theory methods. The calculations were carried out by taking into account not only the transverse but the longitudinal optimization of structural parameters as well. It is shown, that the magnetic mo-

ments of the Fe atoms decrease on average with increasing transverse dimensions of the nanowires and increase with increasing the distance from the nanowire axis. A giant magnetic anisotropy energy was obtained for the Fe<sub>1</sub> and Fe<sub>9</sub> structures.

PACS: **73.22.-f** Electronic structure of nanoscale materials and related systems;  
**75.75.-c** Magnetic properties of nanostructures.

Keywords: nanowire, magnetic anisotropy, magnetic moment, density of states, band structure.