

自由空间中一维 W 原子链的磁性

朱梓忠, 林秋宝

(厦门大学物理学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 应用基于密度泛函理论的第一原理方法, 对自由空间中一维 W 原子链的磁性进行了计算. 得到了考虑自旋轨道相互作用的铁磁、反铁磁以及螺旋磁性结构的一维 W 原子链的原子磁矩随原子间距的变化及相应的磁学性质, 并不考虑自旋轨道相互作用的情况做了对比. 结果发现, 原子链的原子磁矩在原子间距的一个小变化范围内有个跃升, 最终趋于单原子磁矩; 与体材料时不同, 稳定的一维 W 原子链具有磁性, 而且反铁磁 W 原子链的相对稳定性高; 轨道磁矩在有近邻原子作用时出现, 且极化方向与自旋极化方向相反. 最后, 也对 W 一维原子链的电磁性质进行了讨论.

关键词: 原子链; 磁性; 自旋轨道相互作用; 第一原理方法

中图分类号: O 482.5

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479(2007)06-0774-04

由于自旋电子学的兴起, 使得基于自旋取向进行运算的计算机系统成为可能, 由此就有可预见的原子尺度存储材料的重要性. 所以, 对于低维材料磁性的研究不管是实验上还是理论上都有很大的兴趣. 实验上, 对于一维原子链的制备还很困难, 需要人工操作和自组织技术相结合, 但已经有一些成功的构建一维链的实验, 例如: Pd(110) 面上的 Co 单原子链^[1], 和 Ir 的重构(100)面上的双铁原子链^[2]等. 理论上, 近几年对铁、钴、钠、锂等一维原子链的磁性有了研究^[3-7], 也有对亚稳态纳米线集体自旋反转的触发做了研究^[8]. 一维结构的磁性的奇异性也得到了说明^[9]: Pd 的一维原子链具有磁性, 而其相应的细纳米线则无磁性. 对 3d 元素自由空间一维原子链(等矩)的原子磁矩的研究中, 也有做了非共线的计算, 得到了磁矩随原子间距的变化, 并对铁、铬、锰等元素由于原子间距的变化引起的从铁磁态到反铁磁的相变做了研究^[10]. 这些理论和实验研究显示了一维原子链与二维、三维材料相比所表现出的特别的物理性质. 一维原子链是理解真实纳米线、纳米管、超晶格等纳米材料性质的重要基础.

到目前为止, 对一维磁性的研究大多集中在原子间距相等的一维链的磁性上. 因为悬浮在导线间的原子链由于线应力的作用比畸变的作用更强, 不会引起 zigzag 畸变^[11], 而二聚化会导致绝缘相. 对于表面上的原子链, 则取决于晶体的表面结构, 通常也是等距的. 鉴于此, 本文研究的是 W 原子等距排列的原子链.

对于 W 单原子一维链, 因为相对论效应会较明显, 我们考虑了自旋轨道耦合(SOC)等相对论效应. 我们在单原子的磁矩、原子磁矩随原子间距在空间的变化、间距的变化引起铁磁和反铁磁状态相对稳定性的变化(即相变)做了考虑与不考虑自旋轨道相互作用两种情况的研究. 同时, 对 W 一维链的电磁结构性质进行了讨论. 虽然目前的计算是理想的一维链, 但是其结果将会很大地帮助理解实际一维材料的物理性质.

1 计算方法

我们的计算采用基于自旋局域密度泛函理论的第一性原理方法, 使用的程序包是 Vienna *ab initio* simulation package(VASP), 该程序包采用平面波展开, 映射缀加波势(projector augmented wave potentials, PAW)^[12-13]以及广义梯度近似(GGA)形式的交换关联势. 计算时的平面波截断能量为 223 eV. 计算时使用了超原胞和周期性边界条件, 原子链方向为 z 方向, x, y 方向的超原胞格常数为 1.5 nm, 这样的距离能够保证消除原子链之间的相互作用. 计算所使用的 k -空间网格点为 $1 \times 1 \times 40$. Wigner-Seitz 球半径根据原子间的距离 d 进行调整, 使用的关系式为: $r = 0.62d$ (d 为原子间距). 计算的 3 种磁性原子链如图 1 所示.

2 结果及讨论

我们首先对单个 W 原子分别作了有自旋轨道耦合和没有自旋轨道耦合的计算, 得到了没有考虑自旋轨道耦合时的磁矩为 6.0 μ_B , 有自旋轨道耦合时的 W 单原子磁矩为 5.86 μ_B . 从单原子磁矩的结果来看, W 的价电子基态组态应是 $6s^1 5d^5$; 仅考虑原子核对电子

收稿日期: 2007-05-31

基金项目: 福建省自然科学基金(E0320001), 集美大学科研基金(C50690)资助

E-mail: zzh@xmu.edu.cn

©1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

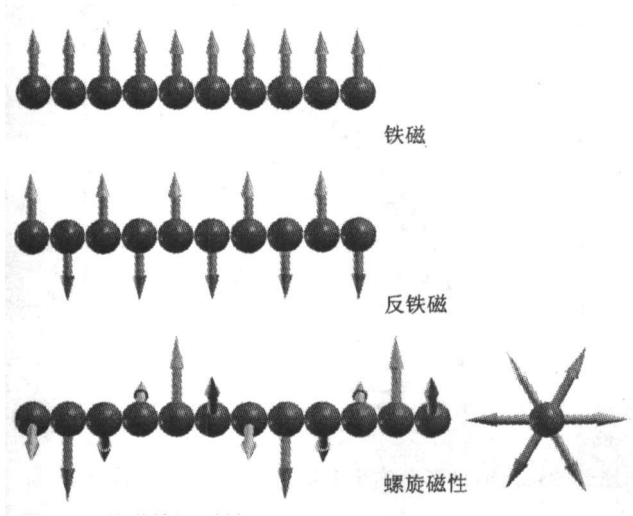


图1 3种磁性原子链

Fig.1 Three magnetic atomic chains studied

的作用,不考虑电子间自旋交换关联作用的价电子基态应是 $6s^2 5d^4$ 。图2是铁磁(FM)、反铁磁(AF)和螺旋磁化(spiral)原子链的单原子能量随原子间距的变化。从图可以看出,各种原子链均在约0.23 nm的原子间距表现出能量最低。不管是铁磁、反铁磁或螺旋磁化的原子链,或者是考虑了自旋轨道相互作用和没有考虑自旋轨道相互作用(螺旋磁化状态只计算了有自旋轨道耦合)的情况,单原子能量随原子间距的变化情形相差不大,也就是最稳定的原子链的原子间距在0.23 nm左右。

图3a中,我们分别给出了铁磁、反铁磁原子链在考虑与不考虑自旋轨道耦合两种情况下的单原子能量差。可以看出,原子间距小于0.2 nm和大于0.5 nm

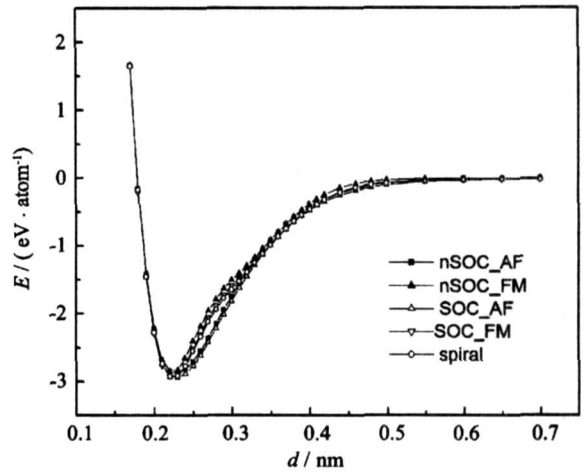


图2 原子链的单原子能量随原子间距的变化

图中nSOC表示无轨道自旋耦合, SOC表示有轨道自旋耦合, spiral表示螺旋磁化的原子链

Fig.2 Cohesive energy per atom of atomic chains versus the atomic bond length

的原子链,不管是铁磁或反铁磁链,有没有考虑自旋轨道耦合的单原子能量差别很小。从此可以得出结论,局域电子的交换关联较大时,重核引起的相对论效应较小。当铁磁原子链的原子间距在0.24~0.27 nm时,自旋轨道耦合影响加大,导致的单原子能量差大于0.1 eV。反铁磁链时由于自旋轨道相互作用产生的单原子能量差小于0.08 eV。在图3b中我们考察了考虑自旋轨道相互作用时反铁磁与铁磁状态的能量差、不考虑自旋轨道相互作用时反铁磁与铁磁状态的能量差以及反铁磁与螺旋磁化状态的能量差。可以看出,不管有没有考虑自旋轨道相互作用,反铁磁的原子链比铁磁的

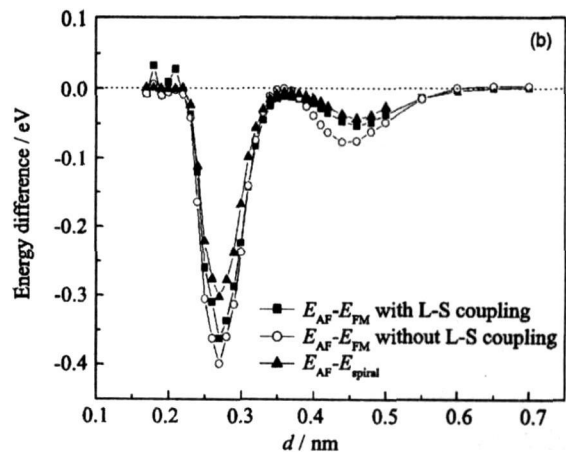
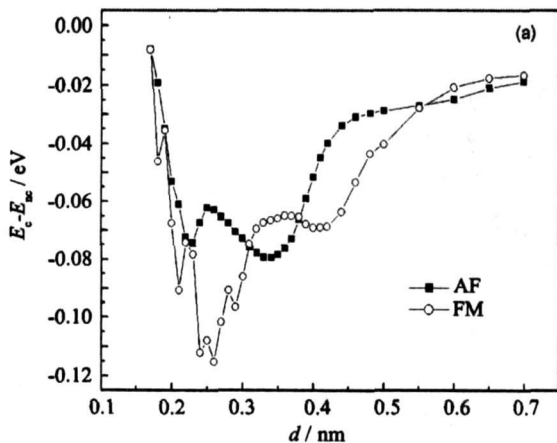


图3 (a) 铁磁和反铁磁链在有SOC和没有SOC时的单原子能量差;(b) 反铁磁链与铁磁链的单原子能量差(有SOC和无SOC),以及有SOC的反铁磁与螺旋磁化链的能量差

Fig.3 (a) Energy differences between FM- and AF chains with the SOC and without the SOC;(b) Energy differences of FM- and AF chains between the calculations with and without SOC, as well as the energy differences between AF with SOC chain and the spiral one

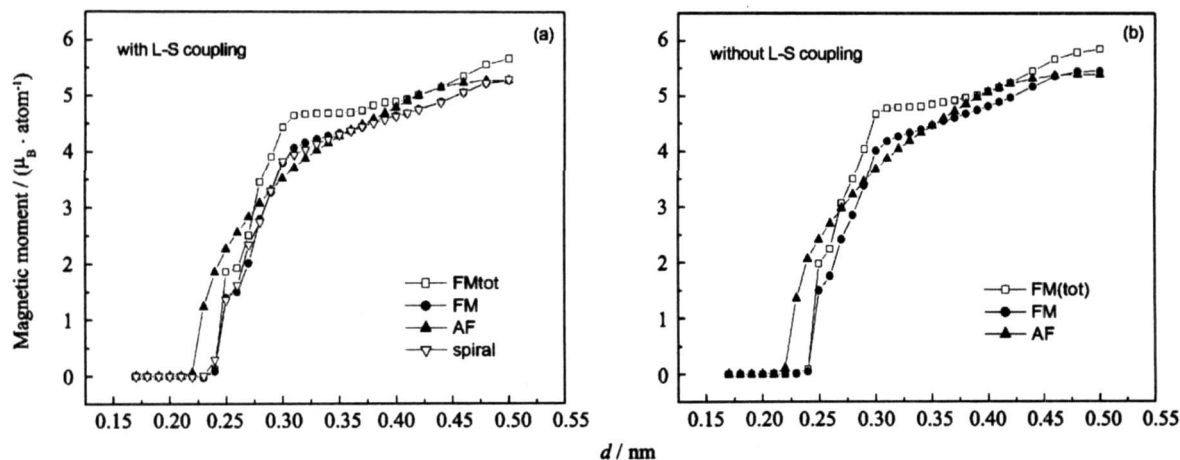


图4 (a) 有自旋轨道耦合的铁磁、反铁磁和螺旋磁化链的原子磁矩; (b) 没有自旋轨道耦合的铁磁、反铁磁的原子磁矩

Fig.4 (a) Magnetic moments of the FM-, AF- and spiral chains with the SOC; (b) Magnetic moments of the FM-, AF- and spiral chains without the SOC

和螺旋磁化的原子链都要更加稳定, 不会出现像 Cr、Mn 那样随着原子间距的变化, 原子链出现从铁磁到反铁磁的相变^[10]。

不管有没有考虑自旋轨道耦合, 各种情况磁化的原子磁矩都随着原子间距的增加而增大, 最终趋近于单原子磁矩, 如图4所示。图中, 对于铁磁原子链, 我们也给出了在全空间积分得到的磁矩(标记为 FM(tot)), 其它数值均为在 Wigner Seitz 半径内积分出的磁矩。两者相差不大, 变化趋势一样, 可见 Wigner Seitz 半径的选取是合理的。当铁磁链中的原子间距小于等于 0.22 nm 时(铁磁和螺旋磁化时是 0.24 nm), 原子链没有磁矩; 这与配位数多的体结构没有磁矩的情况一致。从图4也可以看出: 当原子间距大于 0.3 nm 时, 原子磁矩有个很快的跃升。

图5是轨道磁矩随原子链中原子间距的变化。从图可以看出, 在 0.35 nm(反铁磁链)和 0.42 nm(铁磁链)处, 轨道磁矩有个最大值约 0.4 μ_B ; 螺旋磁化链在 0.41 nm 处, 轨道磁矩有个最大值 0.43 μ_B ; 此处原子磁矩为 4.69 μ_B , 可见轨道磁矩对原子磁矩的贡献较小。轨道磁矩的方向均与总磁矩的方向相反, 随着原子间距的增加轨道磁矩趋于零。轨道磁矩从大到小的变化过程反映了局域电子轨道变化的过程: 从近邻局域电子轨道高度交叠轨道磁矩近似为零, 到近邻局域电子轨道轻度交叠而产生轨道磁矩, 到近邻局域电子轨道没有交叠也就是没有近邻轨道作用使轨道磁矩为单原子的轨道磁矩(近似为零)。

上面的计算结果已经表明, 考虑自旋轨道相互作用时反铁磁态比铁磁态更加稳定, 而且反铁磁态在原子间距为 0.23 nm 时是最稳定的等间距原子链结构。

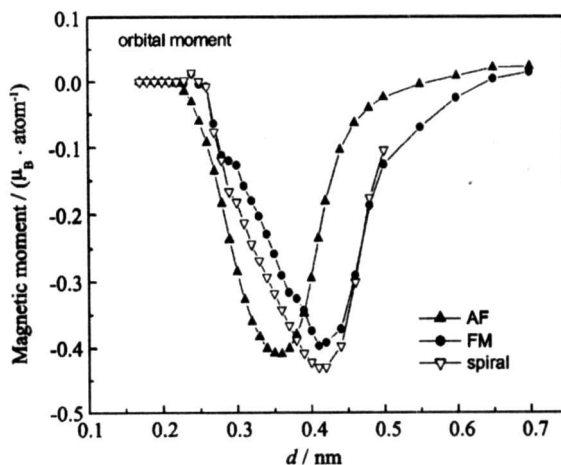


图5 轨道磁矩随原子间距的变化

Fig.5 Orbital magnetic moment versus the atomic bond length

原子磁矩为 1.24 μ_B 。为了反映电子状态的细节, 图6中我们给出了 $d=0.23$ nm 的反铁磁链的电子态密度图。结果显示, 原子链显金属性。费米能级处的状态密度仅仅由一种自旋状态的电子所贡献, 而且是 d 电子的贡献。

3 结 语

本文系统研究了 W 的一维原子链的磁性。结果显示, 稳定的一维 W 原子链具有磁性, 而且反铁磁链的相对稳定性高。原子间距很近时没有磁矩, 而随着原子间距的增加, 原子磁矩在一个很小的变化范围内(0.2 ~ 0.3 nm)跃升, 最终随着原子间距的增大趋于单原子磁矩。考虑了自旋轨道相互作用, 对铁磁链基态能量

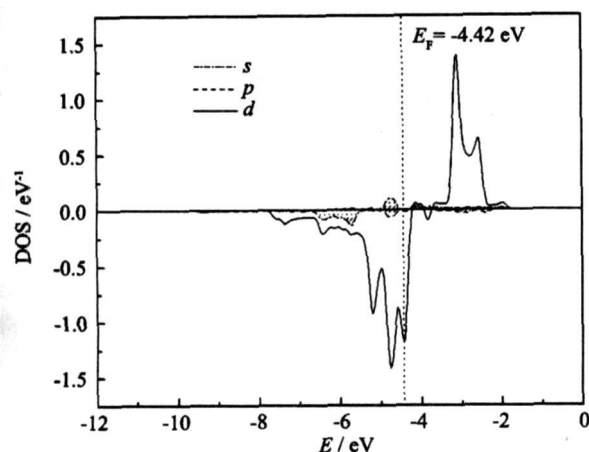


图6 原子间距为 0.23 nm 的反铁磁链的电子状态密度

Fig.6 Density of states of AF-chain at the bond length of 0.23 nm

的修正约为 0.12 eV/原子, 而对反铁磁链的修正值则约为 0.08 eV/原子; 原子间距小于 0.2 nm 和大于 0.4 nm (铁磁链时则大于 0.45 nm) 时自旋轨道相互作用的修正很不明显; 原子链的原子轨道磁矩只有在原子间距使原子轨道近邻作用显现时才有, 大小约在 0.4 μ_B , 且方向与自旋极化方向相反. 稳定的 W 一维反铁磁链具有磁性且可导电.

参考文献:

- [1] Yan L, Przybylski M, Lu Y, et al. Fabrication and uniaxial magnetic anisotropy of Co nanowires on a Pd(110) surface[J]. Appl Phys Lett, 2005, 86: 102503.
- [2] Hammer L, Meier W, Schmidt A, et al. Magnetic properties of finite Co chains on Pt(111)[J]. Phys Rev B, 2003, 67: 125422.

- [3] Hong J, Wu R Q. First principles calculations of magnetic anisotropy energy of Co monatomic wires[J]. Phys Rev B, 2003, 67: 020406(R).
- [4] Bergara A, Neaton J B, Ashcroft N W. Ferromagnetic instabilities in atomically thin lithium and sodium wires[J]. Intl J Quant Chem, 2003, 91: 239–244.
- [5] Dag S, Tongay S, Yildirim T, et al. Half metallic properties of atomic chains of carbon transition metal compounds[J]. Phys Rev B, 2005, 72: 155444.
- [6] Durgun E, Senger R T, Mehrez H, et al. Nanospinronic properties of carbon cobalt atomic chains[J]. Europhys Lett, 2006, 73(4): 642–648.
- [7] Hong Jisang. Nearly half metallic one dimensional Fe atomic chain on NiAl(110) and its magnetic properties[J]. Phys Rev B, 2006, 73: 092413.
- [8] Vindignia A, Rettori A, Bogani L, et al. Fast switching of bistable magnetic nanowires through collective spin reversal[J]. Appl Phys Lett, 2005, 87: 073102.
- [9] Delin A, Tosatti E, Weht R. Magnetism in atomic size palladium contacts and nanowires[J]. Phys Rev Lett, 2004, 92(5): 057201.
- [10] Mokrousov Y, Bihlmayer G, Blügel S, et al. Magnetic order and exchange interactions in monoatomic 3d transition metal chains[J]. Phys Rev B, 2007, 75: 104413.
- [11] Tosatti E, Prestipino S, Kostlmeier S, et al. String tension and stability of magic tip suspended nanowires[J]. Science, 2001, 291(5502): 288–290.
- [12] Kresse G, Hafner J. *ab initio* molecular dynamics for liquid metals[J]. Phys Rev B, 1993, 47: 558–561.
- [13] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total energy calculations using a plane wave basis set[J]. Phys Rev B, 1996, 54: 11169–11186.

Magnetism of Free Standing W Monoatomic Chains

ZHU Zi zhong, LIN Qiu bao

(Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: By using the first principles method based on the density functional theory with generalized gradient approximation, the magnetism of free standing W monoatomic chains have been studied. The magnetic moments as the function of the atomic distances with ferromagnetic, anti ferromagnetic and spiral polarized states are obtained. The calculations have been performed with and without the spin orbit coupling and the results are compared. The results show that the magnetic moment increases rapidly within a small region of atomic distances when the distance is larger than a certain value, and then approaches the value of a single atom. Different to the W bulk, the W chains are with magnetism and the anti ferromagnetic states are more stable than the others. The orbital magnetic moment emerges when the inter atomic exchange correlation interaction emerges, and the orbital polarized direction is opposite to the spin polarized one. Also, the electric magnetic properties of the freestanding W monoatomic chains are discussed.

Key words: monoatomic chains; magnetism; spin orbit coupling; first principles