

镍原子链磁性质的第一原理计算

李爱玉¹, 林秋宝²

(1. 厦门理工学院数理系, 福建 厦门 361024; 2. 集美大学理学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 采用基于密度泛函理论的第一原理方法, 研究了自由空间中的一维镍原子链的结构稳定性和电子性质. 计算结果发现, 镍的线性和平面之字型一维链式结构和体金属镍一样, 基态都表现出铁磁性, 并且从三维的金属镍到二维平面之字型结构链再到一维线性原子链, 体系磁性逐渐增强. 通过对两种原子链态密度的分析发现, 在低维状态下镍原子链不管是直线链还是之字型结构都有很高的自旋极化率, 说明一维镍原子链在自旋电子器件方面有潜在的应用前景.

关键词: 镍原子链; 磁性质; 第一原理计算

中图分类号: O 482.5

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479(2009)04-0479-05

低维磁性材料是现阶段最富有生命力与广阔应用前景的新型磁性材料. 而且很多理论^[1]和实验研究^[2]都表明, 当材料尺度小到一定量级, 材料的磁特性会不同于常规的磁性材料. 理论很早就发现过渡金属晶体或者薄膜表面的原子磁性相对内部原子增强^[3], 一般认为是由于表面对称性的降低导致了表层原子 d 带变窄, 进而表现为磁性增强. 对于过渡金属团簇体系, 大量研究表明, 团簇的磁性与其结构的对称性、原子的平均配位数和平均键长有关^[4]. 对称性越高, 键长越长, 原子的磁矩越大, 只是, 原子的配位数越高, 团簇的磁性反而越低. 近年来, 实验室可以成功制备出悬空的原子链^[2], 由此引起了对于金属原子链的研究的极大兴趣. 近期, 实验发现准一维 Co 原子链电子磁性变强^[5]. 有趣的是, 在这奇特的一维链结构中, 连 sp -型的简单金属都具有磁性, Zabala^[6] 等对 Al 原子链进行了第一原理研究发现, 当线性 Al 原子链相邻原子之间的距离足够大时, 体系具有磁性, 而且线型结构的原子链即使畸变成之字型结构, 或者吸附在 NaCl(100) 面上, 体系的磁性仍然保留. Okada 等^[7]用密度泛函理论下的 LSDA 和 GGA 对长在半导体 Si(001) 面上的非磁元素 Ga 原子链进行了结构和电子性质的研究, 给出了 3 种稳定的吸附结构, 其中一种结构表现出磁极化, 且能量最低. 过渡金属中 Pd 原子的电子结构是 $4d^{10}5s^0$, 满 d 壳层, 它体结构的原子磁矩为零. 而 Tor-satti 等用基于第一原理的全势能线性 Muffin-tin 轨道

组合(FP-LMTO)方法对 Pb 一维铅原子链的研究发现无限长的 Pb 原子链和有限长的 Pb 纳米接触的 Pd 原子的磁矩都不为零^[8], 且无限长的单原子链的原子磁矩($0.7 \mu_B/\text{atom}$)大于有限长的 Pb 纳米接触的原子磁矩($0.3 \mu_B/\text{atom}$). Spišák and Hafner^[9]采用 DFT 下的局域自旋密度近似(LSDA)和广义梯度近似(GGA), 用 VASP(Vienna ab initio simulation package)^[10-11]软件包对第五周期和第六周期元素的线型结构原子链的磁性进行研究, 发现体材料不显磁性的 Tc, W 和 Re 元素的原子链呈反铁磁极化, Ru, Rh 和 Ir 等铁磁极化. 虽然低维材料磁性一直受研究者的关注, 但是目前对低维原子链磁性研究还是相当缺乏, 特别是维度和原子周围环境的变化对体系磁性的影响还未见报道过. 本文将对 Ni 线型和之字型结构的原子链, 分别就其顺磁(PM), 铁磁(FM)和反铁磁(AFM)3种状态展开研究, 期望从基态属性、电子态和磁有序角度给出理论结果, 也讨论了 Ni 体结构的磁性质, 从理论的角度分析了维度变化对体系电子磁性的影响.

1 理论计算方法

本文的计算采用基于密度泛函理论 LSDA 和 GGA 的第一原理平面波赝势法, 使用的程序包是 VASP^[10-11]. 计算的 Ni 原子的一维结构包括线性链结构(缩写为 L-结构)和平面之字型结构(Z-结构), 如图 1 所示. 计算在正交超原胞中进行, 为了使原子链之间的相互作用尽量小, 取原子链之间的距离为 1.5 nm, 取 z 轴为沿原子链的方向, x 轴在之字型结构的平面内, y 轴则垂直于之字型结构的平面. 计算中的波函数由平面波展开, 动能切断能取为 269.6 eV, 采用

收稿日期: 2008-12-12

基金项目: 福建省自然科学基金(T0750017, E0810023) 和厦门理工学院课题(YKJ06006R) 资助

E-mail: ayli@xmut.edu.cn

了映射缀加波势 (Projector augmented wave potentials, PAW)^[12] 和 GGA 形式的非局域关联势^[13]. 布里渊区的积分采用了 Monkhost-Pack 特殊 k 网格方法^[14]. k 网格点数目也得到了优化, 保证体系的总能量误差小于 0.01 eV, 本文的计算选取 $1 \times 1 \times 35$ 的 k 网格点. 电子占据数 $f_{\vec{k}}$ 的处理采用 Blöchl 修正的四面体方法. 在各结构的计算中, 原子位置都得到了弛豫, 收敛的判据是原胞内所有原子受的 Hellmann-Feynman 力均小于 0.1 eV/nm. 因此所得到的结构均可以形成稳定或亚稳定的结构.

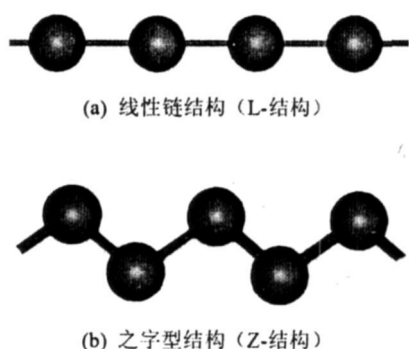


图 1 2 种一维 Ni 原子链的结构图
Fig. 1 Draft of the two Ni atomic chains

2 结果和讨论

我们首先计算了 Ni 的体材料的性质. 体 Ni 的结构是面心立方, 基态的金属 Ni 是 FM 极化, 计算时本文使用了 $19 \times 19 \times 19$ 的 k 网格点, 得到的晶格常数为 $a = 0.3507$ nm, 结合能为 $E_c = 4.86$ eV, 以及每个原子具有 $m = 0.601 \mu_B$ 磁矩. 和实验值 $a = 0.352$ nm, E_c

$= 4.44$ eV, $m = 0.61 \mu_B$ ^[15] 符合得很好.

2.1 Ni 原子链的磁状态和结构稳定性

对于 Ni 一维线型和之字型结构的原子链的计算, 经结构优化后的各个结构参数, 结合能以及磁矩的结果列于表 1 和图 2 中. 结构参数 d, r, α 的说明可参见图 2. 图 2 结果显示, 不管是线性还是之字型结构的原子链, FM 极化时的能量最低, 即最稳, 这和体 Ni 是一样的, 基态的体 Ni 表现出铁磁性. 说明从高维度体系降为低维度并没有改变 Ni 原子的磁极化. 同时比较图 2 可以看出, 不管是 FM 状态下还是 PM 状态下的, 之字型结构原子链在能量上都比线性原子链稳定. 对于线性原子链 L-结构 (键角 $\alpha = 180^\circ$), FM 基态的结合能 $E_c = 2.269$ eV/atom, 键长 $r = 0.217$ nm. 比 PM 在能量上稳定了 150 meV, 键长也比 PM 的键长 0.212 nm 长了 0.005 nm. 这实际上表明了基态线性 Ni 原子链存在磁能伸缩效应. Tashi Nautiyal^[16] 等采用考虑自旋轨道耦合 GGA 近似计算的 Ni 线性原子链在 FM 状态下的键长 0.218 nm 和单位原子磁矩 $1.10 \mu_B$ 与本文所得结果 (0.217 nm, $1.106 \mu_B$) 相差不大. 有趣的是, 在任何键长, 都不能计算出 Ni 一维线性原子链 AFM 极化的稳定态.

与线性原子链不同的是, 在一定的键长范围内, 之字构型的原子链出现了 AFM 极化, 如图 2 用 (+) 所示. 但是在这 3 种磁状态下, FM 状态仍然具有最大的结合能 (单位原子), 即是最稳定的结构; 而 PM 状态结合能最小. 图 2 也表明之字型结构在 PM, FM 和 AFM 状态下都表现出一个能量最小点. 其中 PM 的最小点

表 1 优化后的一维线型和之字型 Ni 原子链分别在各种磁状态下的结构常数、结合能和原子磁矩

Tab. 1 The calculated structural parameters, cohesive energies and magnetic moment of one dimensional Ni atomic chains and bulk Ni

结构	状态	r / nm	s / nm	θ / ($^\circ$)	E_c / (eV $\cdot$ atom $^{-1}$)	m / ($\mu_B \cdot$ atom $^{-1}$)
Linear wire	PM	0.212	0.212	180	2.54	
	FM	0.217	0.217	180	2.69	1.106
Zig zag wire	PM	0.232	0.114	58.6	3.33	
	FM	0.231	0.15	59.6	3.46	0.906
	AFM	0.236	0.113	57	3.39	0.738
Bulk	FM	$a = 0.3507$		90	5.45	0.606
	Exp ^[15]	$a = 0.352$		90	4.44	0.61

出现在 $s = 0.114 \text{ nm}$ 处, 其键长 $r = 0.332 \text{ nm}$, 键角 $\alpha = 58.6^\circ$ 处, 结合能为 $E_c = 3.33 \text{ eV/atom}$. FM 的最小点出现在 $s = 0.150 \text{ nm}$ 处, 比 PM 在水平方向拉长了 0.006 nm , 在能量上比 PM 稳定了 130 meV/atom , 结构的键长 $r = 0.331 \text{ nm}$, 键长相对变短了, 键角 $\alpha = 59.6^\circ$, 可见结构更接近等边三角形结构 (键角 $\alpha = 60^\circ$). 相反的, AFM 状态下的最低能量出现在 $s = 0.113 \text{ nm}$ 处, 比 PM 在水平方向稍稍压缩了 0.001 nm , 结合能 $E_c = 3.39 \text{ eV/atom}$, 比 PM 的结合能大了 60 meV/atom , 而比 FM 小 50 meV/atom . 是亚稳态, 键角 $\alpha = 57^\circ$, 键长 $r = 0.236 \text{ nm}$. 键长相对 FM 和 PM 都变长了. 本文还发现 PM 和 AFM 之间的磁能差会随着之字型原子链拉伸而发生明显的变化, 先是逐渐增大, 到一个极值之后, 又随着之字型原子链的拉伸逐渐变小, 直至两者的磁能几乎完全相同, AFM 消失.

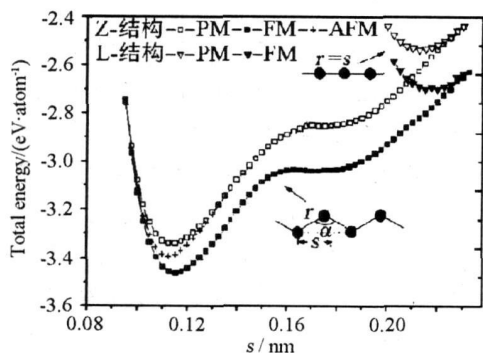


图2 Ni 的线性链(L 结构)和之字型(Z-结构)原子链在 PM、FM 和 AFM 状态下的结合能和结构参数 s 之间的关系

Fig. 2 The cohesive energies of the Ni zigzag and linear chains of different magnetic configuration as a function of structural parameter of s

2.2 原子链的磁矩

表1 数据显示, 一维 Ni 线性原子链和二维平面之字型结构链的 FM 磁矩分别为 1.106 和 $0.906 \mu_B/\text{atom}$, 均大于体结构磁矩 $0.606 \mu_B/\text{atom}$. 这主要是由于体系结构维度降低, 原子近邻原子数变少, 相应的原子的配位数降低的缘故. 原子配位数减少使自旋简并消除产生自旋劈裂. 原子配位数越小, 局域 d 电子能带越窄, 自旋劈裂大, 从而有较多自旋平行的 d 电子, 形成较大的磁矩. 随着平均配位数的增大, 局域 d 电子能带加宽, 自旋劈裂小, 磁矩变小. 体 Ni 结构时的配位数最大, 为 12, 从体结构到二维平面之字型结再到一维线性链, 原子的配位数在减小, 相应的原子的磁矩增大. 这与过渡金属团簇的情况很类似. 同时过渡金属团簇的磁性还受到平均键长的影响, 平均键长越大, 原子

间的波函数交叠越少, 结构中原子的磁矩越接近单原子磁矩. 表1 结果显示, 随着结构维度的降低, 键长越来越短, 体结构中的键长为 0.248 nm , 最长, 二维平面之字型的 Ni-Ni 键长是 0.231 nm , 一维线性链中 Ni-Ni 键长是 0.217 nm , 键长最小. 键长变小, 磁性也应该变小, 而实际上却在变大, 说明平均键长和平均配位数对磁性的影响过程中存在一定的竞争, 而配位数对磁性的影响是主要的, 配位数对应着维度, 这就是磁性的维度效应. 这就是为什么很多理论和实验发现三维结构不显磁性, 当降为低维结构时, 就表现出磁性. 还发现之字型原子链的拉伸和压缩对体系的磁性质影响很大, 为此, 本文给出之字型原子链的 FM 和 AFM 磁矩随 s 的关系曲线, 如图3 所示. FM 磁矩的大小随 s 变化比起 AFM 要复杂和不明显: 随着 s 的增大, FM 磁矩迅速上升一个值后继续缓慢增加, 到了 $s = 0.27 \text{ nm}$ 开始下降, 在 $s = 0.30 \text{ nm}$ 达到极小点, 随后又随着原子链的拉伸又持续增加. 这里就可以很明显地看出原子链的磁性除了受到原子配位数的影响外, 还受到原子的平均键长的影响, 在平均配位数几乎相同的情况下, 平均键长越大, 磁矩就越大. 而在之字型原子链拉伸过程中, 原子间的平均键长不是单调变化的, 所以 FM 的磁矩不随原子链拉伸单调持续增加. AFM 情况就有所不同, 系统 AFM 的磁有序是在一定键长范围内存在, 随着原子链的拉伸, 磁矩迅速上升, 并上升到一个最大值, 随后随着 s 的继续增大, 磁矩减小, 到 $s = 0.275 \text{ nm}$ 减为零. 可见, 太大的键长不利于系统 AFM 极化. 对于之字型结构, AFM 状态下 Ni 原子的磁矩是 $0.738 \mu_B/\text{atom}$, 比相应 FM 磁矩小 $0.128 \mu_B/\text{atom}$, 为此, 我们认为, 基态之字型结构原子链应不存在 AFM 状态, 而 FM 状态会稳定存在, 并表现出良好的磁性能.

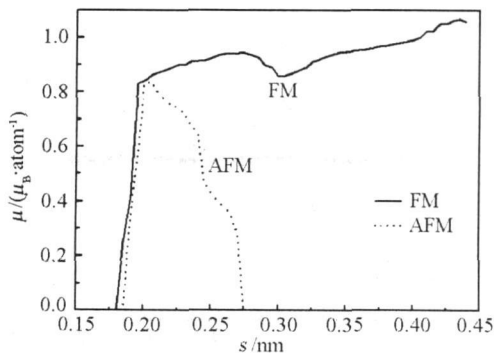


图3 之字型 Ni 原子链的 FM 和 AFM 磁矩随结构参数 s 的变化关系

Fig. 3 Magnetic moment of Ni zigzag atomic chain in FM, AFM states versus the structural parameter s

2.3 电子状态密度

不管是线型、之字型原子链还是金属 Ni, 计算出的都是 FM 的基态, 它们的电子态密度分布分别示于图 4(a), (b) 和(c). 整体而言, 相对体 Ni 结构来说, 低维链结构的能带变窄了(约 5 eV), 并向费米面移动, 这主要是因为维度的降低意味着量子限制的增加, 从而使得原子的能带变窄. 又低维体系中原子近邻原子的减少导致电子所受束缚的减弱, 能带向费米面移动, 相应的原子能量也会升高. 对应于正负自旋的 DOS 均主要由 3 个峰组成, 为 3d 和 4s 电子. 对总的 DOS 的贡献 d 电子大、 s 电子小, 因此分自旋 DOS 也主要来自 d 电子. 3d 轨道电子向上自旋态密度和向下自旋态密度在不同区域出现主峰, 说明了 d 电子能带的自旋

劈裂. 另外, FM 性不但跟自旋劈裂有关, 还与费米面处的态密度有关. 比较图 4(a), (b), (c), 可以发现线型链的费米能正好落在一个尖锐的波峰上, 态密度相对其它两个是最大的, 所以体系的磁性最强, 单位原子的磁矩最大. 虽然体结构的费米能也落在一个尖锐的波峰上, 但态密度还是最小的, 所以磁性最弱. 这结果与前面原子磁矩的计算结果相符. 要着重指出的是, 不管是线型还是之字型原子链, 自旋极化度 $P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)}$ 都很高, 其中直线链结构 $P = 0.951$, 接近于 1, 之字型结构 $P = 0.890$, 略低于直线链结构, 说明 Ni 原子链在自旋电子器件有潜在的应用前景. 最近, 实验上^[17] 已经实现了只有一种载流子传输的 Co 和 Pd 的一维线性原子链.

3 结 论

采用基于自旋极化密度泛函理论的第一原理计算方法, 对线性和之字型结构的 Ni 原子链的 PM、FM 和 AFM 三种状态的结构稳定性和磁性进行了理论研究. 结果发现, 基态的线性和之字型 Ni 原子链与金属 Ni 一样都表现为 FM 性, 从三维的金属 Ni 到二维平面之字型原子链再到一维的线性原子链, 系统的磁性逐渐增强, 这主要是由于体系中原子的维度变小使原子平均配位数减小的缘故. 之字型原子链的磁矩会随着原子链的拉伸和压缩而发生变化, 特别是 AFM, AFM 磁有序会在一定的键长范围内存在, 磁矩大小随键长变化比较剧烈. 通过对两种原子链 FM 状态的总的和分电子态密度的分析, 发现 Ni 的 d 电子对体系的磁性起重要的作用, 这两种原子链都有很高的自旋极化率(接近 1), 在自旋电子器件方面有潜在的应用前景.

参考文献:

- [1] Thomas K J, Nicholls J T, Simmons M Y, et al. Possible spin polarization in a one dimensional electron gas[J]. Phys Rev Lett, 1996, 77: 135- 138.
- [2] Ohnishi H, Kondo Y, Takayanagi K. Quantized conductance through individual rows of suspended gold atoms [J]. Nature, 1998, 395: 780- 782.
- [3] Fu C L, Freeman A J. Surface ferromagnetism of Cr [J]. Phys Rev B, 1985, 33: 1755- 1759.
- [4] Lü J, Xu X H, Wu H S. Structure and magnetism of Co_n ($n = 2 \sim 10$) clusters [J]. Acta Phys Chim Sin, 2004, 20: 1118- 1123.
- [5] Kumosikov O. Can surface embedded atoms be moved

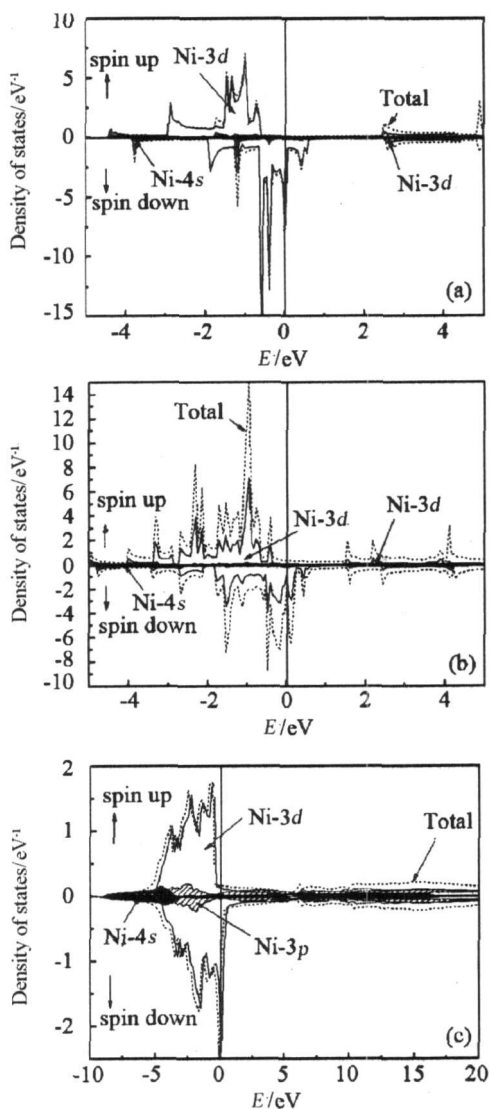


图 4 FM 状态的总态密度和分态密度

(a) 线性链结构; (b) 之字型结构; (c) 体 Ni
费米能级在能量的 0 eV 处, 用实线标出

Fig. 4 Spin dependent total and partial density of states

- with a STM tip[J]. *Europhys Lett*, 2003, 64: 77– 83.
- [6] Zabala N, Puska M J, Ayuela A, et al. Electronic structure and prediction of magnetism in metallic nanowires[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2002, 249: 193– 199.
- [7] Okada S, Oshiyama A. Magnetic ordering of Ga wires on Si(110) surfaces [J]. *Phys Rev B*, 2000, 62: R13286 – R13289.
- [8] Delin A, Tosatti E, Weht R. Magnetism in atomic size palladium contacts and nanowires[J]. *Phys Rev Lett*, 2004, 92: 057201– 057205.
- [9] Spšák D, Hafner J. Magnetism of ultrathin wires suspended in free space and absorbed on vicinal surfaces[J]. *Phys Rev B*, 2003, 67: 214416– 214429.
- [10] Kresse G, Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals[J]. *Phys Rev B*, 1993, 47: 558– 561.
- [11] 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.
- [12] Böchl P E. Projector augmented wave method[J]. *Phys Rev B*, 1994, 50: 17953– 17979.
- [13] Perdew J P, Wang Y. Atomic, molecules, solids and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation[J]. *Phys Rev B*, 1992, 46: 6671– 6687.
- [14] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin zone integrations[J]. *Phys Rev B*, 1976, 13: 5188– 5192.
- [15] Kittel C. *Introduction to solid state physics*[M]. New York: Wiley, 1985.
- [16] Nautiyal Tashi, Rho T H, Kim K S. Nanowires for spintronics: a study of transition metal elements of groups 8 – 10[J]. *Phys Rev B*, 2004, 69: 193404– 193408.
- [17] Rodrigues V, Bettini J, Silva P C, et al. Evidence for spontaneous spin polarized transport in magnetic nanowires [J]. *Phys Rev Lett*, 2003, 91: 096801 – 096805.

Ab initio Calculations on the Magnetism of Ni Atomic Chains

LI Aiyu¹, LIN Qiu-bao²

(1. Department of Mathematics and Physics, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China;

2. School of Science, Jimei University, Xiamen 361021, China)

Abstract: Using the first principles method based on the density-functional theory, the structural stabilities and electronic structures of Ni atomic chains are studied. The calculations show that Ni atomic chains in both the linear and zigzag geometry exhibit ferromagnetism, similar to the case of bulk Ni. Furthermore, the ferromagnetic moment increases when the system goes from three dimensional (bulk structure) to two dimensional zigzag structure to one dimensional chain. Based on the analysis of the electronic density of states, it suggests that Ni linear and zigzag wires in ferromagnetic state provide very high spin polarizations, indicating the potential application of Ni nanowires in spintronics.

Key words: Ni atomic chains; magnetic properties; ab initio calculations