

简单金属 Al 原子链的磁性^{*}

林秋宝¹⁾²⁾ 李爱玉³⁾ 文玉华²⁾ 朱梓忠^{2)†}

1) 集美大学理学院, 厦门 361021)

2) 厦门大学物理系, 厦门 361005)

3) 厦门理工学院数理系, 厦门 361024)

(2009 年 3 月 7 日收到, 2009 年 3 月 13 日收到修改稿)

使用密度泛函理论下的第一性原理方法, 研究了纳米尺度下简单金属 Al 原子链的磁性. 计算结果显示, 一维的 Al 原子链无论是在线性链还是锯齿形的结构下都有可能表现出磁性, 但是这些磁性都是在原子键长被拉伸的情况下才会出现. 通过原子轨道相互作用的图像, 配合电子状态密度的计算和 Stoner 判据, 解释了一维 Al 原子链磁性产生的原因.

关键词: 磁性, Al 原子链, 第一性原理计算

PACC: 7550C, 7320D, 7115A, 7120C

1. 引 言

纳米材料是现代材料科学的重要组成部分, 它们在结构、电学、光电和化学性质方面都有很诱人的特征. 纳米材料具有一些特殊的性质, 如量子尺寸效应、表面效应、体积效应和宏观量子隧道效应等等^[1-6]. 除了实验研究之外, 对这些材料的理论研究也大大加深了我们对纳米材料光学、电学、热学和力学性质的进一步认识^[7]. 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. 近年来针对低维材料的磁性不管在实验上还是理论上都进行了大量的研究^[8, 9]. 已经有制备了金属纳米线并对其磁性进行了研究^[10], 对低维材料如一维原子链的制备还很困难, 需要人工操作和自组织技术的相结合, 但也已经有了一些成功的构建一维链的实验, 例如, 实现了 Pd(110) 面上的 Co 单原子链^[11] 和 Ir 重构(100) 面上的双铁原子链^[12] 的构造等等. 近几年一维原子链得到了比较系统的研究, 对各种一维原子链的磁性也有了比较深刻的认识^[13-16], 对亚稳态纳米线集体自旋反转的触发也做了研究^[17].

具有 d 电子的元素的磁性已经有了大量的第一性原理计算, 有大量的文献记录, 也已经有比较明确的结论. 一维结构磁性的奇异性由此也得到了说

明^[18]. Pd 的一维原子链可以表现出磁性, 但其相应的细纳米线则没有磁性, 这是因为最近邻原子数的减少, 使 d 带的带宽变窄, 由自旋极化产生的交换能更突出. 在对 3d 元素的自由空间一维原子链磁性的系统研究中^[19], 也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(FM)到反铁磁(AFM)的相变进行了研究. 这些理论和实验研究显示了一维原子链所表现出的特别的磁学性质. 由于简单金属通常并不表现出磁性, 所以在纳米尺度下它们能够表现出磁性得到了很大的注意. 这方面, Zabala 等指出^[20], Al 原子链在原子键长大于平衡键长时呈现出铁磁性. Ayuela 等也指出^[21], Al 原子链在原子链拉长时可以表现出磁性. 但是, Zabala 和 Ayuela 等都没有具体讨论这些磁性出现的理论背景. 本文中, 我们使用密度泛函理论下的第一性原理方法, 通过计算电子结构和 Stoner 判据, 结合原子轨道相互作用的图像, 研究简单金属 Al 原子链的磁性并解释了一维 Al 原子链磁性产生的原因.

2. 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*

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 310774124)和福建省自然科学基金(批准号: E0810023, T0750017)资助的课题.

[†] 通讯联系人, E-mail: zzh@xmu.edu.cn

simulation package (VASP), 该程序包采用映射缀加波势 (projector augmented-wave potentials, PAW)^[22, 23] 以及广义梯度近似 (GGA) 形式的交换关联势^[24]. 计算时的平面波截断能量为 223 eV. 计算时, 使用了超原胞方法, 即让各原子链做周期性排列, 链与链之间的间隔为 15 Å, 原子链方向为 z 方向, 则 x, y 方向的超原胞晶格常数即为 15 Å. 这样的距离可使得链间的相互作用可以忽略, 计算出来的就是自由空间的一维原子链. 计算所使用的 k 空间网格点数目为 $1 \times 1 \times 40$. 计算的两种磁性原子链如图 1 所示.

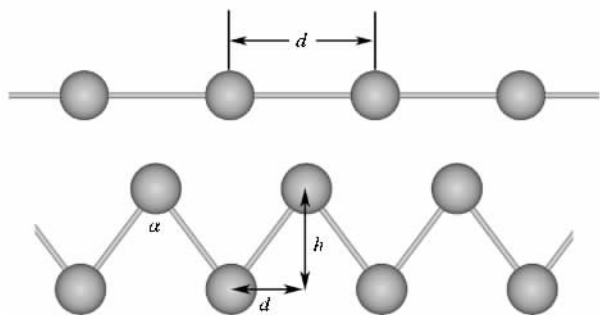


图 1 线性原子链和锯齿形原子链

3. 结果及讨论

首先, 对单个 Al 原子的自旋极化的计算表明, 其磁矩为 $1.0 \mu_B$, 这与理论预计的数值一致, 因为 Al 原子的价电子基态组态为 $3s^2 3p^1$, 可以预计应有一个 p 电子对自由 Al 原子的磁矩有贡献. 实际中, 体材料时的面心立方结构的 Al 没有表现出磁性, 但是在纳米尺度下, 这种简单金属可以表现出磁性. 对于一维的 Al 原子链, 对这个结论已经有了一些文献报道^[20, 21]. 在这里, 我们将进一步使用原子轨道相互作用的图像和 Stoner 判据, 来说明 Al 原子链的磁性.

图 2 给出了铁磁的 Al 线性原子链的自旋磁矩随原子间距的变化情况 (对应图中的实心点和实线). 结果显示, 虽然 Al 原子链在平衡键长 (2.42 \AA) 时没有磁性, 但是当原子链被拉长到大于 2.53 \AA 时, 磁性就出现了, 即单位原子的磁矩不再为零. 而且这种磁性在相当长的范围内都可以存在, 一直到原子链在键长 4.80 \AA 附近时被“拉断”, 最终趋于单原子的磁矩. 为了分析磁性状态的出现, 我们计算了 $I \cdot \text{DOS}(E_F) \cdot \text{NM}$ 的值, 其中 I 是 Stoner 参数, 由相应元素的体材料的计算得到^[25]; $\text{DOS}(E_F) \cdot \text{NM}$ 是非磁状态下计算出的费米面上的电子态密度. 图 2 中

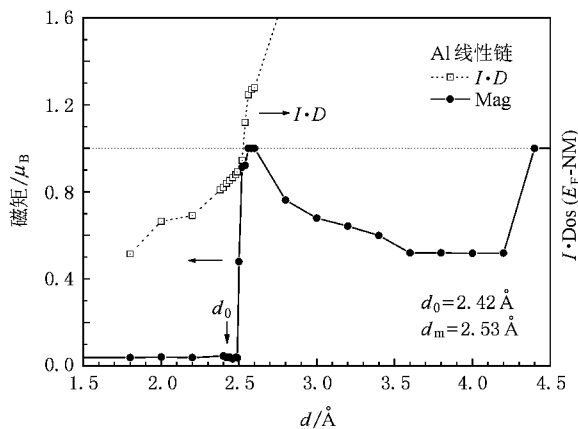


图 2 铁磁的 Al 线性链的磁矩以及 $I \cdot \text{DOS}$ 的值随键长的变化

也给出了 $I \cdot \text{DOS}(E_F) \cdot \text{NM}$ 的值随键长的变化关系 (对应图中的虚线的点和虚线). 根据 Stoner 理论, 当 $I \cdot \text{DOS}(E_F) \cdot \text{NM} > 1$ 时^[20], 材料原来的非磁性极化状态将不稳定, 材料将出现自发的磁化. 从图 2 数据可以看出, 对以 Al 原子链的情况, Stoner 判据被很好地满足.

对于 Al 单原子链的原子磁矩随原子间距的变化还有一个有趣的现象, 也就是在磁性出现的时候, 原子磁矩很快地达到 $1 \mu_B$, 之后原子磁矩变小, 到被拉长时才又回到 $1 \mu_B$. 这种现象的原因可能来自不成对的价电子在原子间的洄游特性明显, 轨道磁矩很小. 有个很有趣的结果, 在原子磁矩达到 $1 \mu_B$ 时对应的那些原子链表现出半金属特性, 即在导带上的电子是单一方向极化的. 通过进一步定义极化率 $P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)}$, 其中 $N_{\uparrow}(E_F)$ 和 $N_{\downarrow}(E_F)$ 分别是费米面上的自旋向上和向下的电子态密度, 则这些键长下的原子链对应的极化率值将为 1. 这在自旋电子学器件上有重要的应用前景.

为了从电子结构的角度进一步理解原子链拉伸时的电子状态变化, 我们对不同键长下原子链的能带做了计算, 并配合原子轨道相互作用的特征进行分析. 能带的计算结果显示在图 3 中. 结果表明, Al 原子链在键长被拉长的过程中, 当键长比较小 $d < 2.5 \text{ \AA}$ 的时候, p_x (p_y 与 p_x 等价) 能带虽然穿过费米面, 但对 $\text{DOS}(E_F)$ 的贡献很小, 因为能带很陡地穿过费米能级. 也就是说, 靠近 Γ 点虽然有部分 p_x (p_y) 轨道被占据, 但在费米面上的电子很少, $\text{DOS}(E_F)$ 没有足够大以使得非磁性状态不稳定. 随着键长的拉长, s 电子开始对电导有贡献 (如图 3 的

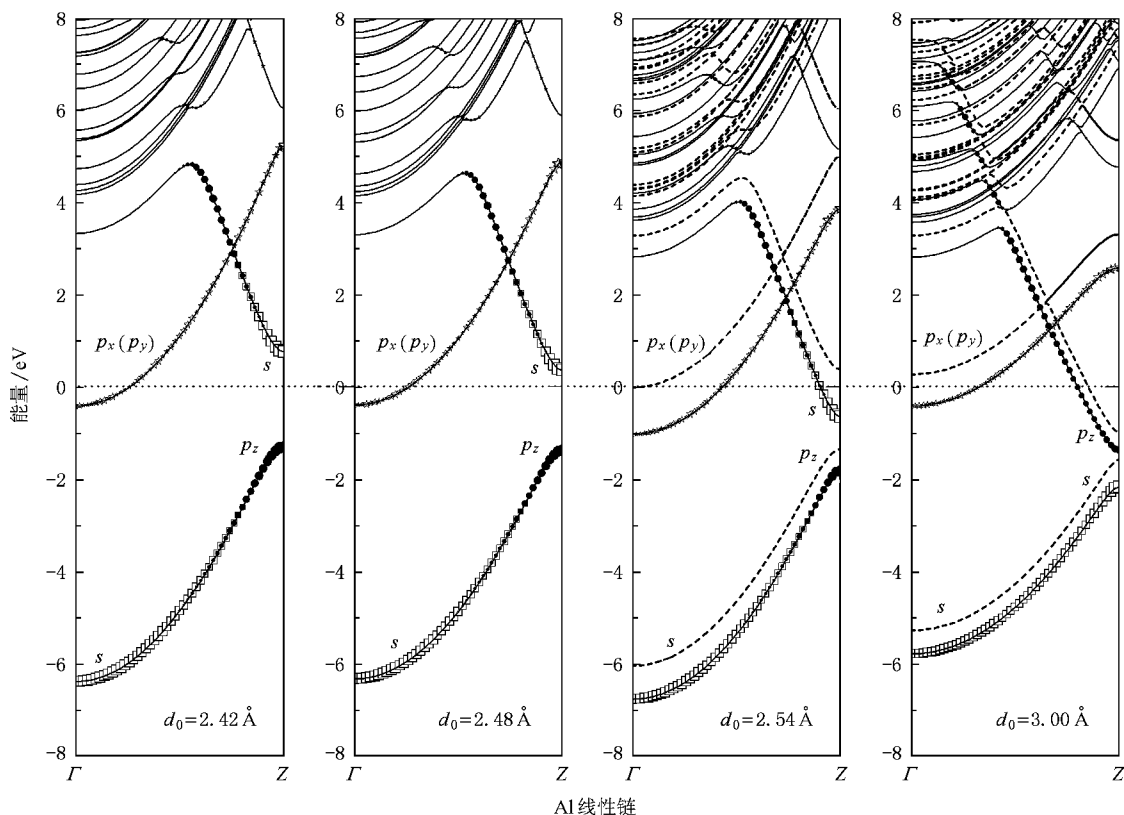


图3 Al 线性链在不同键长下的自旋极化能带结构 (s-轨道贡献: 空心方形; $p_x(p_y)$: 空心圆形; p_z : 实心圆形)

右侧图所示)这时费米面的 DOS 就会显著增加(随着键长的拉长,能带变平,平坦的能带将产生很大的态密度),最终使非磁状态变得不稳定,从而使原子链出现磁有序.以上计算的能带结构的图像可以使用原子轨道相互作用的图像来理解.根据 Bloch 定理,在 Z 点(即布里渊区中的 $(0,0,0.5)$ 点,该原子链中 Z 点的波函数能够比较清楚地看到相互作用的特征),体系波函数可以写为 $\Psi_Z = \sum_n e^{ik \cdot R_n} \chi_n = \sum_n (-1)^n \chi_n$, 这里 χ_n 是每个格点的 s 和 p 原子轨道(因为 Al 只有 s 和 p 价电子),其示意图如图 4.在 Z 点,相邻原子的 $p_x(p_y)$ 或 s 轨道是反键态,相邻原子的 p_z 则是成键态.随着原子间距的被拉伸,Z 点的 s 反键态减弱,使其能量减低(能带下移);当原子间距被进一步拉伸时,s 带便穿过费米能级,使原来空的 s 轨道参与导电,增加了 $DOS(E_F)$.另一方面,由于 Γ 点的 $p_x(p_y)$ 轨道是成键态,当原子间距被拉伸时,成键作用减弱,导致其能带宽度的减小,能带更加平坦,而费米能级附近变平坦的能带将增加 $DOS(E_F)$.这就是费米面上电子态密度 $DOS(E_F)$ 增加的两个方面.以上的原子轨道相互

作用图像应该对所有的只含 s 和 p 价电子的元素适用.总之,通过计算的电子结构和 Stoner 理论,结合原子轨道相互作用的图像,帮助理解了一维 Al 原子链磁性的产生.

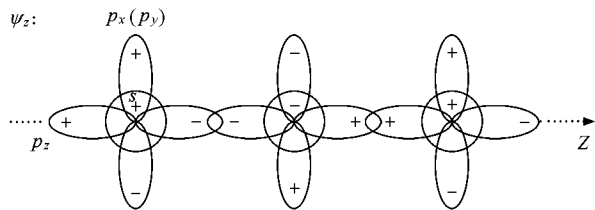


图4 Al 的线性链在 Z 点 $k=(0,0,0.5)$ 的波函数示意图

线性原子链在实际中并不稳定,如果允许原子链中的原子得到弛豫,则会趋于锯齿形的链式结构.即锯齿形链比线形链会更加稳定.为此,我们对线形链和锯齿形链的结合能进行了比较.图 5 给出了 Al 线性链和锯齿形链的结合能随键长参数 d 的变化关系.结果显示,锯齿形链的结合能曲线有两个极小点,分别对应锯齿形链的两个稳定结构:一个对应大角度的结构($d = 2.35 \text{ \AA}$, $\alpha = 139^\circ$),另一个对应小角度的结构($d = 1.22 \text{ \AA}$, $\alpha = 54^\circ$).小角度的结构非常

稳定,是相对于 $\alpha = 60^\circ$ 稍稍畸变后的结构(Jahn-Teller 效应引起的).而且,这两个锯齿形结构都要比线性链结构更加稳定,其结合能与线性链的结合能差分别为(相对稳定了) 0.07 eV 和 0.78 eV . 同样地,锯齿形 Al 原子链在键长被拉伸的情况下也可能出现磁性.图 6 就给出了 Al 的锯齿形链原子的电子自

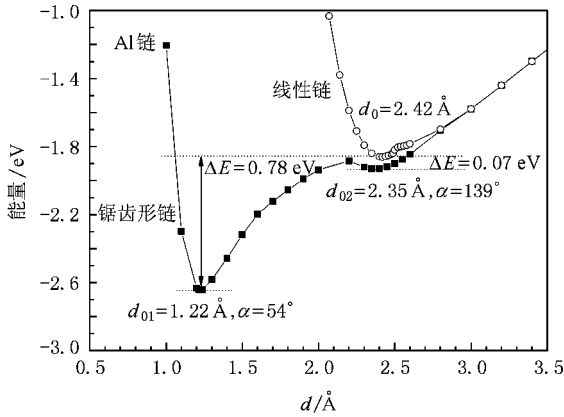


图 5 Al 线性链和锯齿形链的结合能随键长参数 d 的变化

旋磁矩随键长参数 d 的变化关系.在两个稳定(亚稳定)结构的平衡键长处(分别为 $d_{01} = 1.22 \text{ \AA}$, $d_{02} = 2.35 \text{ \AA}$)锯齿形原子链都不表现出磁性.键长被拉伸,则原子磁矩就可以出现.通过原子轨道相互作用的图像和 Stoner 判据,同样也可以理解锯齿形原子链的磁性.

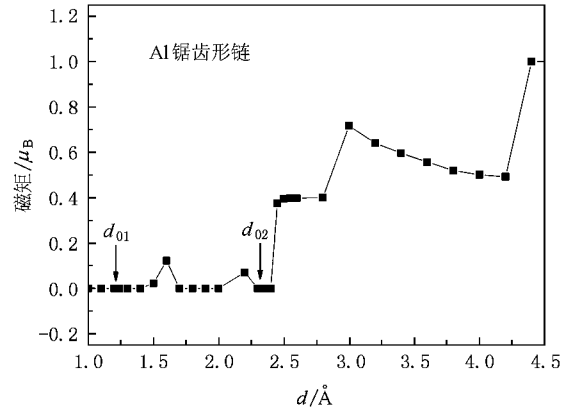


图 6 Al 锯齿形链的原子磁矩随键长参数 d 的变化

4. 结 论

没有 d 电子的简单金属在纳米尺度之下可以表现出相当明显的磁性,这些现象受到了很大的重视.特别是一维原子链体系,在磁性上表现出一些很特

别的性质.我们对一维 Al 原子链的第一性原理计算显示,无论是在线性链结构还是锯齿形结构下 Al 的原子链都有可能表现出磁性,但是这些磁性都是在原子键长被拉伸的情况下才出现.通过电子结构的计算和 Stoner 判据,结合原子轨道相互作用的图像,我们理解了这种只含 sp 电子的简单金属的一维磁性.

- [1] Hu J T, Odom T W, Lieber C M 1999 *Acc. Chem. Res.* **32** 435
- [2] Klimov V I, Mikhailovsky A A, Xu S, Malko A, Hollingsworth J A, Leatherdale C A, Eisler H J, Bawendi M G 2000 *Science* **290** 314
- [3] Makhlin Y, Schön G, Shnirman A 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 357
- [4] Shalish I, Temkin H, Narayanamurti V 2004 *Phys. Rev. B* **69** 245401
- [5] Hernando A, Crespo P, Garcia M A, Pinel E F, de la Venta J, Fernandez A, Penades S 2006 *Phys. Rev. B* **74** 052403
- [6] Zhang Y Y, Hu J P, Bernevig B A, Wang X R, Xie X C, Liu W M 2008 *Phys. Rev. B* **78** 155413
- [7] Zhang Y Y, Hu J P, Bernevig B A, Wang X R, Xie X C, Liu W M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 106401
- [8] Zheng G P, Liang J Q, Liu W M 2009 *Phys. Rev. B* **79** 014415
- [9] He P B, Li Z D, Pan A L, Wan Q, Zhang Q L, Wang R X, Wang Y G, Liu W M, Zou B S 2008 *Phys. Rev. B* **78** 054420

- [10] Zhu H, Yang S G, Suo Z Y, Xu Z, Du Y W 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** S111 (in Chinese)[朱浩、杨绍光、锁志勇、徐正、都有为 1999 物理学报 **48** S111]
- [11] Yan L, Przybylski M, Lu Y, Wang W H, Barthel J, Kirschner J 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 102503
- [12] Hammer L, Meier W, Klein A, Landfried P, Schmidt A, Heinz K 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 156101
- [13] Zhu Z L, Wang J T, Jia J F, Xue Q F, Wang D S 2005 *Chin. Phys.* **14** 2106
- [14] Dag S, Tongay S, Yildirim T, Durgun E, Senger R T, Fong C Y, Ciraci S 2005 *Phys. Rev. B* **72** 155444
- [15] Durgun E, Senger R T, Mehrez H, Dag S 2006 *Europhys. Lett.* **73** 642
- [16] Hong J 2006 *Phys. Rev. B* **73** 092413
- [17] Vindignia A, Rettori A, Bogani L, Caneschi A, Gatteschi D, Sessoli R, Novak M A 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 073102

- [18] Delin A , Tosatti E , Weht R 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 057201 *Rev. B* **66** 035417
- [19] Mokrousov Y , Bihlmayer G , Blügel S , Heinze S 2007 *Phys. Rev. B* **75** 104413
- [20] Zabala N , Puska M J , Nieminen R M 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 3336
- [21] Ayuela A , Raebiger H , Puska M J , Nieminen R M 2002 *Phys. Rev. B* **66** 035417
- [22] Kresse G , Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [23] Kresse G , Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [24] Wang Y , Perdew J P 1991 *Phys. Rev. B* **44** 13298
- [25] Janak J F 1997 *Phys. Rev. B* **16** 255

Magnetism of aluminum atomic chains^{*}

Lin Qiu-Bao¹⁾²⁾ Li Ai-Yu³⁾ Wen Yu-Hua²⁾ Zhu Zi-Zhong^{2)†}

1) (School of Science , Jimei University , Xiamen 361021 , China)

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

3) (Department of Mathematics and Physics , Xiamen University of Technology , Xiamen 361024 , China)

(Received 7 March 2009 ; revised manuscript received 13 March 2009)

Abstract

By using the first-principles method based on the density functional theory , the magnetism of Al monoatomic chains have been studied. The present calculations show that both the linear and zigzag Al chains can exhibit ferromagnetism. However , the magnetism appears only when the Al chains are elongated. The underlying mechanism has been understood based on the atomic orbital interaction picture , taking into consideration the electronic density of states in combination with the Stoner criteria.

Keywords : magnetism , Al atomic chains , first-principles calculation

PACC : 7550C , 7320D , 7115A , 7120C

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10774124) and the Natural Science Foundation of Fujian Province (Grant Nos. E0810023 , T0750017).

† Corresponding author. E-mail : zzhu@xmu.edu.cn