

Fe 原子薄片的磁性: 第一性原理计算*

高潭华^{1) 2)} 卢道明¹⁾ 吴顺情²⁾ 朱梓忠^{2)†}

1) (武夷学院电子工程系, 武夷山 354300)

2) (厦门大学物理系, 厦门 361005)

(2010年6月13收到; 2010年7月27日收到修改稿)

使用基于密度泛函理论的第一原理方法, 对 Fe 单层原子薄片在二维正方、二维六角晶格下的电子结构和磁性性质进行了系统研究. 结果表明, 二维正方、二维六角以及 bcc 晶格在平衡晶格常数下都具有磁性, 其单位原子磁矩分别为 $2.65, 2.54$ 和 $2.20\mu_B$. 对二维晶格在被压缩和被拉伸时的磁性计算表明, 随着晶格的被拉伸, 当最近邻原子间距大于 4.40\AA 时, 铁原子间的键合被拉断, 体系单位原子的磁矩趋于孤立 Fe 原子的磁矩 $4\mu_B$; 随着原子键长的减小, 各体系的磁矩都随着最紧邻原子间距的减小而减小. 当键长缩短到一定的临界值时 (平面正方 1.80\AA , 平面六角 1.75\AA), 铁磁性都会消失. 使用 Stoner 理论, 可以理解晶格被缩短时体系由磁性到非磁性的变化.

关键词: Fe, 原子薄片, 磁性, 从头计算

PACS: 75.50.Bb, 75.70.Ak, 71.15.Nc, 73.20.-r

1. 引言

作为地球上丰度最高的元素之一, 3d 过渡金属 Fe 由于具有独特的物理和化学性质, 尤其是磁性而受到实验和理论的广泛关注^[1-4]. 一直以来, Fe 磁性产生的物理机理都是人们关注的焦点之一, 局域电子模型无法解释测量给出的 Fe, Co, Ni 等原子磁矩的平均有效玻尔磁子数不是整数的结果, 因而人们根据能带理论提出了巡游电子的理论. 随着纳米结构制备技术的不断发展, 对低维体系的研究近年来受到人们广泛的关注, 特别是对二维结构, 如表面、原子薄片或单层原子片等, 的理论及实验研究得以开展并有了许多新的发现^[5-10]. 最近, 国际上对石墨烯 (即单原子层石墨, graphene) 的理论和实验研究非常活跃, 对这类单原子层物质的各种新颖的物理性质有了大量的文献报道^[11-15]. 对于原子薄片, 磁性与结构的关系的实验研究也获得了进展. 虽然 Fe 的二维面的制备还非常困难, 但是对二维 Fe 薄片的磁性的理论研究将有助于理解纳米磁性产生的内在原因. 本文采用基于密度泛函理论的第

一原理平面波法, 研究了厚度为一个原子层的 Fe 薄片在平面正方和平面六角两种晶格下的电子结构和磁性. 计算了不同晶格常数下 (即晶格被压缩和拉伸情况下) 的磁矩和电子状态密度, 试图通过 Stoner 理论以及对能带结构和电子态密度的分析, 讨论过渡金属元素 Fe 在二维情况下的纳米磁性.

2. 计算方法

本文的计算采用基于自旋极化的密度泛函理论的第一原理方法, 使用的程序包是 Vienna *ab initio* simulation package (VASP)^[16-17]. 该程序包采用平面波展开, 映射缀加波势 (projector augmented-wave potentials, PAW)^[18] 以及广义梯度近似 (GGA) 形式的交换关联势^[19]. 计算时的平面波截断能量为 350 eV . 计算中, 我们考虑了标量相对论效应, 但是没有考虑含自旋轨道耦合的全相对论效应. 布里渊区的积分采用 Monkhost-Pack 特殊 k 点取样方法^[20], 选取了 $15 \times 15 \times 1$ 的 k 网格. 计算时使用了超原胞和周期性边界条件, 单原子层薄片方向为 x , y 方向, z 方向取为 15\AA 厚的真空层, 以消除原子薄

* 国家自然科学基金 (批准号: 10774124) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zzhu@xmu.edu.cn

片间的相互作用.

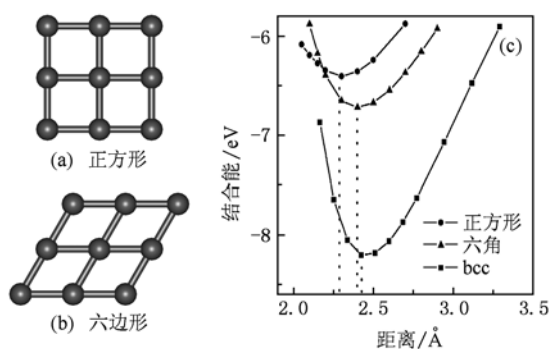


图1 (a),(b)为所计算的两种二维原子薄片的结构;(c)为最近邻原子间距与结合能的关系

3. 结果及讨论

3.1. Fe 二维原子面在平衡格常数时的电子结构和磁性

对于二维 Fe 单原子层薄片,我们选取了两种不同的构型,即平面正方(square)晶格和平面密堆积排列的六边形(hexagonal)晶格(如图1(a)和(b)所示),进行系统的计算.图1(c)给出了这两种结构下最近邻原子间距(即晶格常数或键长)与结合能的变化关系,同时也给出了 Fe 体材料时的体心立方(bcc)结构的结果.表1则列出了这些结构处于平衡状态下的最近邻原子间距、结合能,磁矩以及配位数等数据.我们同时给出了 Fe 体材料时相应的数据,以便于做比较.由图1和表1可以看出,在配位数较低的正方和六边形平面结构中,Fe 原子的最近邻原子间距小于 bcc 体材料的值(正方结构 < 六边形结构 < bcc).这表明,平面结构时原子间的相互作用实际上会比体材料时更强.另一方面,体材料的 bcc 结构的结合能明显大于两种平面结构.平面结构中,六边形结构比正方结构的结合能更大(更稳定).这一点也可以从三种结构中 Fe 原子的配位数差别(bcc > 六边形结构 > 正方结构)来理解.尽管 bcc 结构的结合能明显大于两种平面结构,但从单位配位数的结合能来看,显然 bcc 的单位配位数的结合能小于两种平面结构.这个结果也表明,平面结构时原子间的相互作用会比体材料的 bcc 结构更强(与键长的结果相一致).

表1还显示,对于不同构型的平衡晶格结构,配位数越小的晶格结构其单位原子的磁矩越大.可见,晶格结构与体系磁性密切相关.由于在不同的晶格构型中,Fe 原子之间的电子轨道重叠程度不同,重叠程度越高,则磁矩越小.表2给出了平衡晶格常数时 s, p, d 三种电子轨道的价电子占据数以及它们对磁矩的贡献,可见三种晶格中 Fe 的磁矩主要都来自于 d 轨道的贡献.

表1 三种结构下的平衡最近邻原子间距,结合能,磁矩及配位数

	平衡最近邻 间距/Å	结合能 /eV	磁矩/ (μ_B /atom)	配位数
平面正方	2.306	6.407	2.651	4
平面六角	2.400	6.721	2.536	6
体心立方	2.451	8.213	2.199	8

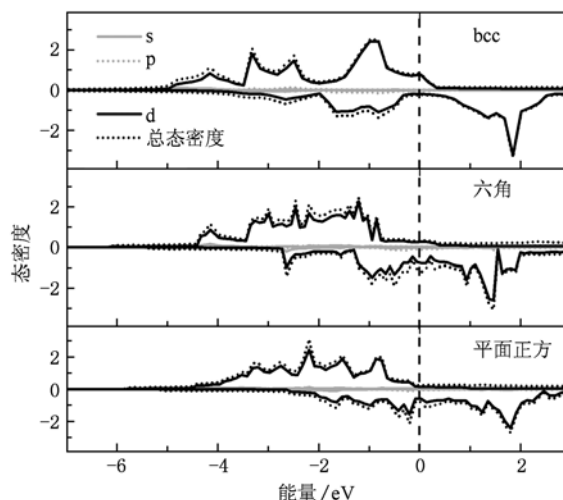


图2 平面正方,平面六角和 bcc 晶格在平衡状态下的总态密度和分态密度

图2给出了平面正方、平面六角以及 bcc 等三种晶格在平衡状态下的总态密度(DOS)和分波态密度.可以看出,体心立方结构的价带宽度略大于两种二维 Fe 原子薄片的价带宽度.这是由于在二维原子面中,近邻原子数目比三维晶格减少了,使相邻原子的轨道重叠有所减少.同时,二维体系中邻近原子数的减少,也使 d 轨道更加定域化.还可以看到,整个电子态密度的峰值都主要由 3d 电子所贡献,4s 电子峰很宽,在这些结构中接近于自由电子.图2中自旋向上和自旋向下 DOS 值的差别说明三种晶格的平衡状态均具有磁性,且费米能级附近的态密度都主要来自 3d 电子,也说明对磁性起主要

作用的是 Fe 的 3d 电子.

表 2 三种结构在平衡晶格常数时的价电子占据数以及对磁矩的贡献

	s 轨道		p 轨道		d 轨道		原子总的	
	电子占据数/e	磁矩/ μ_B	电子占据数/e	磁矩/ μ_B	电子占据数/e	磁矩(μ_B /atom)	电子占据数/e	磁矩/ μ_B
平面正方	0.502	0.025	0.305	-0.009	6.263	2.634	7.069	2.651
平面六角	0.523	0.020	0.367	0.008	6.223	2.508	7.113	2.536
体心立方	0.487	-0.014	0.538	-0.056	6.251	2.269	7.277	2.199

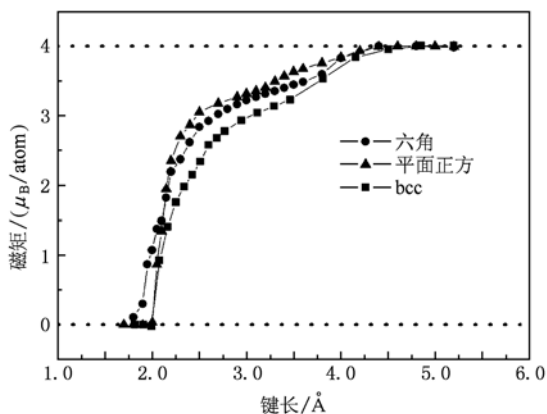


图 3 平面正方,六角以及 bcc 铁晶格的自旋磁矩与键长的关系

3.2. Fe 二维原子面被压缩和拉伸时的电子结构和磁性

为了研究非平衡状态下 Fe 二维原子面的情况,我们计算了二维晶格在被压缩和被拉伸时的磁性(这种计算实际上考虑原子间波函数交叠程度在增加和减少的情况). 所得结果,即平面正方和六边形结构以及 bcc 体结构时的磁矩与最近邻原子间距的关系,如图 3 所示. 由图可知:当最近邻原子间距足够大时,三种晶格中的磁矩最后均趋向于一个最大值 $4\mu_B/\text{atom}$, 这时相当于 Fe 原子间的键被拉断,从而使最后的结果趋于孤立铁原子的磁矩(即 $4\mu_B$, 因为铁原子的外层价电子组态为 $4s^23d^6$, 由洪德法则可得). 而随着键长的减小,三种晶格的磁矩都随着最紧邻原子间距的减小而减小. 不同晶格的磁矩大小的变化虽然不同,但趋势是相同的. 当键长缩短到一定临界值时,铁磁性都会消失,这是原子间波函数强烈的交叠而使磁性消失的. 而三种晶格的这个临界键长并不相同,其中六边形晶格的临界键长最小,而平面正方和体心立方的临界键长类似.

我们通过 Stoner 理论来理解这种键长缩短时体系由磁性到非磁性的变化^[21]. 根据 Stoner 理论,当

费米面上的电子态密度足够大,使得判据 $I \times D(E_F, NM) > 1$ 得到满足时,体系将出现磁的不稳定性,即会出现自发的磁化. 这里, I 为 Stoner 因子, $D(E_F, NM)$ 为非自旋极化情况下得到的费米面上的电子态密度. 反之,当 $I \times D(E_F, NM)$ 由大于 1 变为小于 1 时,体系将由磁化状态变为非磁性. 图 4 以平面六角晶格为例,给出了参数 $I \times D(E_F, NM)$ 随平面六角结构的最紧邻原子间距的变化曲线. 可以看到,相应体系的磁性变化,即键长缩短时体系由磁性到非磁性的变化,可以通过 Stoner 理论来理解.

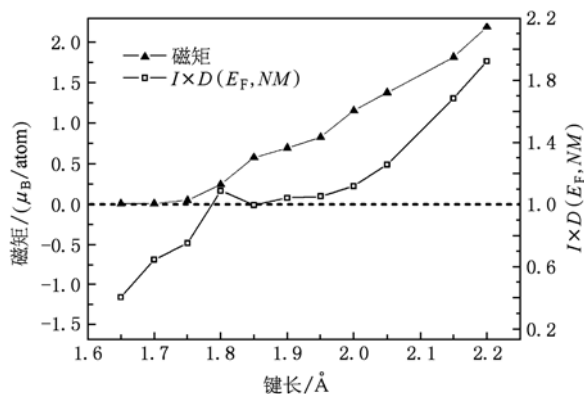


图 4 平面六角晶格的磁矩和 Stoner 参数 $I \times D(E_F, NM)$ 随体系键长的变化

进一步地,我们通过对两种平面晶格在不同键长下的电子状态密度和能带结构进行讨论,以利于理解二维 Fe 原子面的电子结构性质和磁性. 如前所述,在平面正方和平面六角晶格中,体系的磁性主要来源于过渡金属 Fe 的 3d 电子,而 4s 电子基本是自由电子,对磁性的贡献很小. 因而下面我们将主要讨论 3d 电子的态密度. 图 5(a), (b) 分别为平面正方和平面六角结构在几个不同最近邻原子间距(键长)情况下的 3d 电子态密度,图中虚线指示的是费米能级的位置 ($E_F = 0 \text{ eV}$). 当键长很大时 ($a = 4.40 \text{ \AA}$) 时,从态密度(DOS)看,自旋向上和自旋向下部分彼此分开,自旋向上的 3d 电子轨道被电子

完全占据,而自旋向下 3d 电子轨道则小部分被填充. 这一图像与洪德法则相符,此时的 Fe 原子实际上趋于孤立原子,其 3d 电子实际上趋于完全的局域电子. 当最近邻原子间距减小到平衡晶格状态时(正方晶格为 2.31Å,六角结构晶格为 2.40Å),我们发现 3d 电子的态密度峰在费米能级附近有了很大的展宽,说明 3d 电子的巡游性增加,局域性降低,这就造成了晶格的磁矩小于孤立原子的磁矩,且是 μ_B

的非整数倍(巡游电子模型). 当最近邻原子间距进一步减小时(正方晶格取 1.90Å,六角结构晶格取 1.95Å),则态密度峰也进一步展宽,幅值也下降,并且上下自旋的态密度也逐渐趋于相同. 当最近邻原子间距进一步减小时(正方晶格为 1.50Å,六角结构晶格为 1.65Å),则上下自旋的态密度峰完全一致,体系的铁磁性消失,3d 电子趋于成为自由电子.

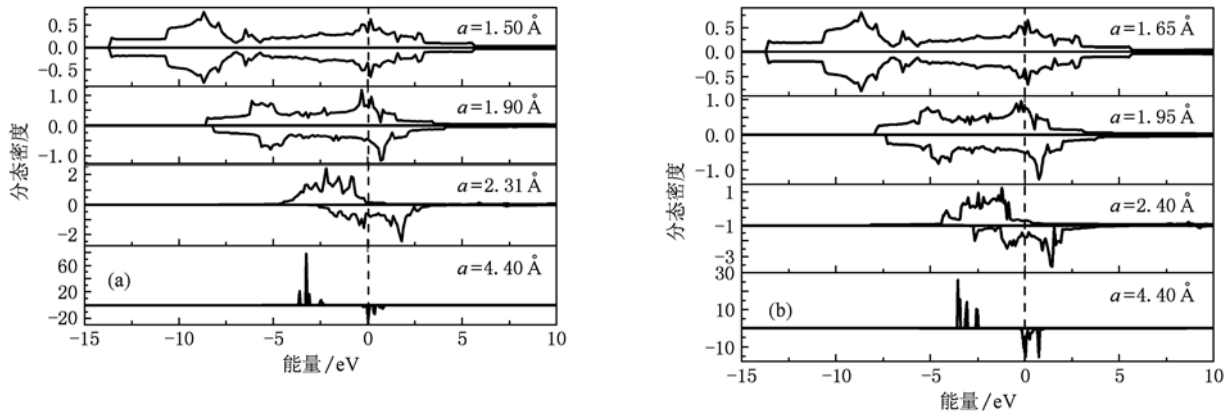


图 5 (a)平面正方,(b)平面六角晶格在不同最近邻原子间距时的 3d 分态密度

接着我们再从能带的角度分析 Fe 原子薄片的磁性. 图 6(a) (b) 分别表示平面正方和平面六角晶格在不同键长情况下的能带结构. 当最近邻原子间距为平衡晶格状态时(正方晶格为 2.31Å,六角结构晶格为 2.40Å),自旋向上与自旋向下的能带明显错开,且在费米能级处有自旋向上和自旋向下能带的交叠,这时 Fe 原子薄片有较强的磁性. 当键长进一步压缩时(正方晶格

为 1.90Å,六角结构晶格为 1.95Å),可以明显看到各能带有很大的展宽,并且自旋向上和自旋向下的能带错开程度减少,Fe 原子薄片的磁性进一步减小. 当键长继续缩小时(平面正方结构为 1.50Å;平面六角结构为 1.65Å),可以看到除了带宽明显增大之外,自旋向上和自旋向下的能带之间的错开完全消失了,因而体系的磁性也就消失了.

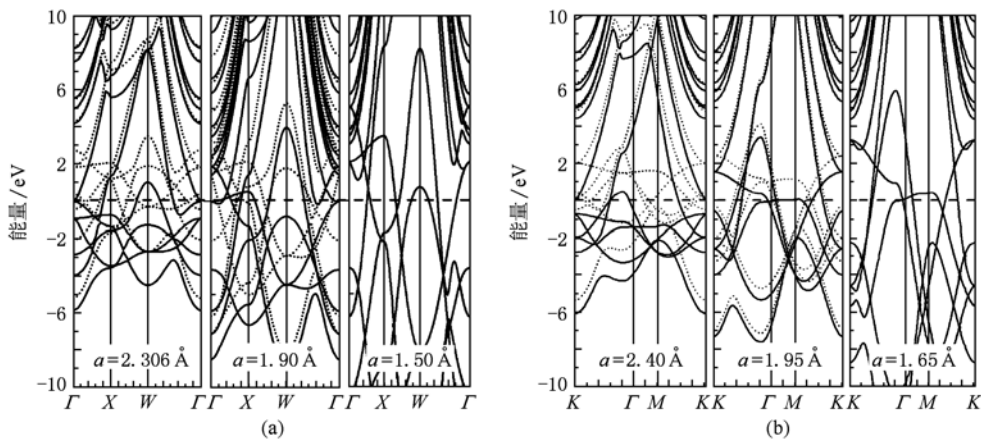


图 6 (a)平面正方,(b)平面六角晶格在不同键长情况下的能带(实线为自旋向上,虚线为自旋向下)

4. 结 论

总之,我们采用第一原理方法研究了 Fe 单原子层在平面正方和平面六角结构下的电子结构和磁性,讨论了单原子层薄片的磁矩、电子态密度和能带结构等性质,给出了 Fe 单原子层薄片的磁性的一个简单的物理图象. 计算结果表明,Fe 原子薄片的磁性主要来源于 3d 电子,体系磁性与晶格结构密切相关. 对于不同构型的平衡晶格结构,配位数越小

的晶格结构其单位原子的磁矩越大. 原子之间的电子轨道重叠程度越高,则磁矩越小. 对二维晶格在被压缩和被拉伸时的磁性计算表明,随着晶格的被拉伸,铁原子间的键合将被拉断,体系单位原子的磁矩最后将趋于孤立 Fe 原子的磁矩 $4 \mu_B$; 随着原子键长的被压缩,各体系的磁矩都随着最紧邻原子间距的减小而减小. 当键长缩短到一定临界值时,铁磁性都会消失. 使用 Stoner 理论,解释了晶格被缩短时体系由磁性到非磁性的变化.

- [1] Baibich M N, Broto J M, Fert A, Nguyen ven dau F, Petroff F, Eitenne P, Creuzet G, Friederich A, chazelas J 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 2472
- [2] Spišák D, Hafner 2001 *Phys. Rev. B* **64** 205422
- [3] Komuro M, Yuzoo K, Masanobu H, Yutaka S 1990 *J. Appl. Phys.* **67** 5126
- [4] Sun B, Liu S J, Duan S Q, Zhu W J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1598 (in Chinese) [孙 博、刘绍军、段素青、祝文军 2007 物理学报 **56** 1598]
- [5] Bisio F, Moroni R, Bautier de Mongeot F, Canepa M, Mattera L 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 057204
- [6] Sahin H, Cahangirov S, Topsakall M, Bekaroglu E, Akturk E, Senger R T, Ciraci S 2009 *Phys. Rev. B* **80** 155453
- [7] Repetto D, Lee T Y, Rusponi S, Honolka J, Kuhnke K, Sessi V, Starke U, Brune H, Gambardella P, carbone C, Enders A, Kern K 2006 *Phys. Rev. B* **74** 054408
- [8] Zhu Q X, Pang H, Li F S, 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2953
- [9] Wang G C, Yuan J M 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 970 (in Chinese) [王贵春、袁建民 2003 物理学报 **52** 970]
- [10] Chen L Z, Wang X C, Wen Y H, Zhu Z Z 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2920 (in Chinese) [陈鲁倬、王晓春、文玉华、朱梓忠 2007 物理学报 **56** 2920]
- [11] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [12] Pan Y, Shi D X, Gao H J 2007 *Chin. Phys. B* **16** 3151
- [13] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M I, Grigorieva I V, Dubonos S V, Firsov A A 2005 *Nature* **438** 197
- [14] Nilsson J, Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 266801
- [15] Chiu Y H, Lai Y H, Ho J H, Chuu D S, Lin M F *Phys. Rev. B* **77** 045407
- [16] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Compt. Mater. Sci.* **6** 15
- [17] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [18] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [19] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Vosko S H, Pederson M R, Singh D J, niolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [20] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [21] Zhu Z Z, Zheng J C, Guo G Y, 2009 *Chem. Phys. Lett.* **472** 99

First-principles calculations of magnetism of Fe atomic sheet*

Gao Tan-Hua^{1) 2)} Lu Dao-Ming¹⁾ Wu Shun-Qing²⁾ Zhu Zi-Zhong^{2)†}

1) (Department of Electronic Engineering, Wuyi University, Wuyishan 354300, China)

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

(Received 13 June 2010; revised manuscript received 27 July 2010)

Abstract

The electronic and the magnetic properties of Fe single-layered atomic sheets separately with two-dimensional square and hexagonal structures are calculated by the first-principles method based on the spin-polarized density functional theory. The calculations show that planar square and hexagonal as well as the bcc structures manifest their magnetisms at their equilibrium lattice constants. The magnetic moments for these structures are 2.65, 2.54 and $2.20\mu_B$, respectively. The calculated magnetic properties for the elongated and the compressed bond lengths suggest that when the bond is stretched to a length larger than 4.40\AA , the bond should be broken and the magnetic moments of the systems reach the magnetic moment of an independent Fe atom, $4\mu_B$. When the bond lengths are reduced, the magnetic moments of all the systems studied decrease correspondingly. At the critical bond lengths (1.80\AA for planar square lattice, and 1.75\AA for hexagonal lattice), the magnetisms of the two planar lattices disappear. Using the Stoner theory, the change from magnetism to non-magnetism for the lattice compression is elucidated.

Keywords: Fe, atomic sheet, magnetism, *ab initio* calculations

PACS: 75.50.Bb, 75.70.Ak, 71.15.Nc, 73.20.-r

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10774124).

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