

# Ag 原子链的结构稳定性和磁性<sup>\*</sup>

李仁全 潘春玲 文玉华 朱梓忠<sup>†</sup>

(厦门大学物理系 厦门 361005)

(2008 年 8 月 24 日收到; 2008 年 10 月 16 日收到修改稿)

采用第一性原理方法研究了 Ag 原子链的结构稳定性和磁学性质. 在结构稳定性方面, 计算了线性链、平面之字型、梯型和三条线性原子链组成的 T 型等链式结构. 结果表明, 线性原子链的结合能最小, 结构最不稳定, T 型结构的结合能最大, 结构最稳定. 所有这些一维结构的原子间键长都小于 Ag 体材料的键长, 表明一维下原子间的成键比体材料时更强. 对 Ag 线性原子链的磁性计算表明, 线性 Ag 原子链在平衡状态下并不表现出磁性, 但是当原子链的原子键长被压缩了约 52% 时, 体系可表现出铁磁性. 通过 Stoner 判据和原子轨道相互作用图像, 解释了这种磁性出现的原因.

关键词: Ag 原子链, 结构稳定性, 磁性, 从头计算

PACC: 7540M, 7320D, 7115A

## 1. 引 言

自从 1998 年文献 [1, 2] 报道实验上通过拉伸法在电极间成功制备出悬空的长度至少为 4 个原子长的 Au 原子链以来, 对金属原子链的研究引起了人们的强烈兴趣<sup>[3, 4]</sup>. 理论研究方面, Portal 等<sup>[5]</sup>通过第一性原理计算, 发现当 Au 原子链处于一种平面之字型结构时, 其能量要比单纯的直线链更加稳定; 用密度泛函理论计算 Au, Cu, K 和 Ca 的原子链<sup>[6]</sup>, 发现对于所有这些金属, 上述之字型结构也都要比简单的线性结构更加稳定. 而对于 Au 原子链, 除了最稳定的近似等边三角形结构之外, 还存在另一种键角为 131° 的之字型稳定结构. 对于金属 Au, Cu 和 K 原子链, 之字型的最近邻原子距离要大于线性原子链, 而 Ca 的情形则恰恰相反. 对于 Al 的原子链, 研究也发现其具有相似的结构<sup>[7]</sup>, 最稳定的是近似等边三角形结构, 同时也具有一种键角为 139° 的较为稳定的之字型结构. 此外, 对一种稳定性介于之字型和简单线性链结构的梯型 (两条简单原子链并列) 结构也有相关的计算.

尽管对金属原子链的研究很多, 但对其磁性的研究还不多. 很多理论和实验研究表明, 当材料尺度小到一定量级, 材料会显示出不同于常规材料的磁

学性质. 如尺寸为 20 nm (1 nm = 10 Å) 左右的纯铁粒子的矫顽力是大块铁的 1000 倍, 但当尺寸再减小到 6 nm 时, 又表现出超顺磁性, 即矫顽力下降到零. 最近, 第一性原理计算表明金属的 Al 和 Pd 的原子链会表现出磁性<sup>[8, 9]</sup>. Tung 和 Guo<sup>[10]</sup>系统地研究了 3 维过渡金属直线型和之字型结构原子链的磁性, 计算结果表明, Sc, Ti, Fe, Co 和 Ni 的线性原子链结构表现出铁磁性, 而 V, Cr 和 Mn 表现出反铁磁性; 对于之字型结构, Sc, Mn, Fe, Co 和 Ni 表现出铁磁性, Cr 表现出反铁磁性, 而 Ti 和 V 不表现磁性. 本文中, 我们采用第一性原理方法, 研究贵金属 Ag 一维原子链的结构稳定性和磁性质, 讨论了各种结构的相对稳定性, 并通过 Stoner 判据和原子轨道相互作用图像, 解释了 Ag 线性原子链磁性出现的原因. 这些结果将有助于理解实际一维材料的物理性质.

## 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 Kresse 等人开发的 VASP 程序包<sup>[11, 12]</sup>, 离子和电子之间的相互作用采用投影缀加波势<sup>[13]</sup>的描述. 计算中, 使用了广义梯度近似, 交换关联势选用了 PW91 的交换关联函数<sup>[14]</sup>. 电子波函数用平面波来展开, 平面波展开的数量将由平面

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号: 10774124) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: zzh@xmu.edu.cn

波动能的截断值  $E_{\text{cut}}$  确定,我们优化了该截断值,通过计算系统总能的变化值在小于 0.01 eV 时的  $E_{\text{cut}}$  作为最佳值,由此得到的平面波截断能为  $|k + G|^2 \leq 325 \text{ eV}$ . 布里渊区的积分采用了 Monkhorst-Pack 特殊  $k$  网格点方法<sup>[15]</sup>.  $k$  网格点数也得到了优化,保证体系的总能量误差小于 0.01 eV. 本文的计算选取了  $1 \times 1 \times 35$  的  $k$  网格点. 电子占据数  $f_{nk}$  的处理采用了 Blöchl 等修正的四面体方法<sup>[16,17]</sup>.

本文所计算的 Ag 原子链的一维结构包括线性链结构(用 L 标识)、平面之字型结构(用 Z 标识)、梯型结构(用 H 标识)以及由三条线性原子链形成的链式结构(用 T 标识),如图 1 所示. 超原胞的选取时,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. 在各结构的计算中,原子位置都得到了弛豫,收敛判据是原胞内所有原子的 Hellmann-Feynman 力均小于 0.1 eV/nm,因此所得到的结构均是可以形成稳定或亚稳定的结构.

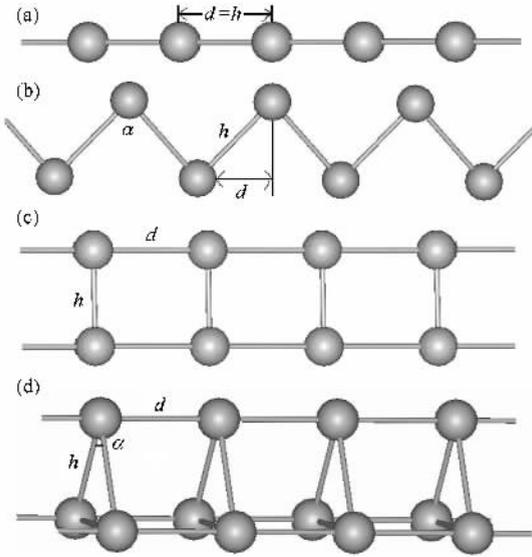


图 1 一维 Ag 原子链的结构图 (a) L 结构 (b) Z 结构 (c) H 结构 (d) T 结构

## 3. 结果与讨论

### 3.1. Ag 原子链的结构稳定性

计算得到各种结构的结合能  $E$  随结构参数  $d$  (参见图 1) 的变化如图 2 所示(每个原子的结合能  $E_c = -E$ ). 图 2 表明, Ag 原子可以形成稳定(亚稳)

的一维直线型、平面之字型、梯型和 T 型结构的原子链,即每条结合能曲线都存在能量的极小点. 结构优化后的各结构参数、结合能以及磁矩值列于表 1 中.

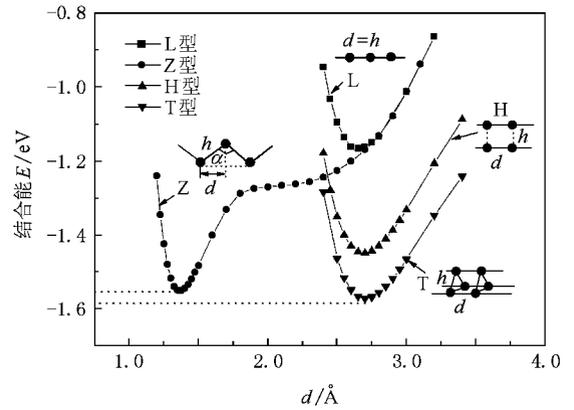


图 2 Ag 原子链在各种结构下的结合能 ( $E_c = -E$ )

图 2 显示,在所计算的这些一维链式结构中, T 结构具有最大的结合能,是最稳定的结构,它的键角  $\alpha = 60^\circ$  (计算中固定不变),键长  $h = 0.278 \text{ nm}$ ,  $d = 0.270 \text{ nm}$ ,具有的原子平均结合能  $E_c = 1.57 \text{ eV}$ ;而简单的一维线性链 L 结构(键角  $\alpha = 180^\circ$ ,键长  $d = 0.269 \text{ nm}$ )的原子平均结合能为  $1.17 \text{ eV}$ ,是所计算的一维链中结合能最小,即最不稳定的结构,它比最稳定的 T 结构的结合能小了  $0.40 \text{ eV}$ . 除了 T 结构和 L 结构外,还可以形成稳定性介于 T 结构和 L 结构之间的之字型 Z 结构和梯型 H 结构链,而且之字型结构比梯型结构有更大的结合能. 对于之字型 Z 结构,原子结合能最低点为  $1.55 \text{ eV}$ ,它比最稳定的 T 结构仅小了  $0.02 \text{ eV}$ ,而比直线型 L 结构大  $0.38 \text{ eV}$ ,其键长  $h = 0.277 \text{ nm}$ ,  $d = 0.137 \text{ nm}$ ,键角  $\alpha = 59.1^\circ$ ,这个结构相当于是等边三角形结构 ( $\alpha = 60^\circ$ ) 的畸变,是 Jahn-Teller 效应导致的系统对称性的降低. 此外,由两条线性原子链形成的梯型结构的结合能  $E_c = 1.45 \text{ eV}$ ,键长  $d = 0.269 \text{ nm}$ ,两条线性原子链之间的距离  $h = 0.268 \text{ nm}$ ,这与 Nb, Zr 原子链的结果<sup>[18,19]</sup> 相似.

从表 1 可以看出,原子的配位数越大,其单位原子的结合能也越大. Ag 体材料是面心立方结构,每个 Ag 原子有 12 个最近邻原子,所以结合能  $E_c = 2.53 \text{ eV}$  (实验值为  $E_c = 2.95 \text{ eV}$ ) 也是最大的. 从原子间最近邻距离看,表 1 中所有一维结构的原子间的键长都要小于体材料的键长,说明在一维情况下原子间的成键实际上比体材料时更强,这与 Al, Nb

等其他原子链的情况<sup>[18,20]</sup>完全一致.单位原子的结合能小,而原子间的键合作用反而更强.这一点应该从以下单位配位数的结合能角度来看:考虑到体材料中 Ag 原子的配位数为 12,则单位配位数的结合能只有 0.21 eV,而线性链 L 结构的配位数为 2,其单位配位数的结合能有 0.59 eV;对于配位数为 4 的 T 结构,其单位配位数的结合能也有 0.39 eV.这些结果说明一维情况下原子间的结合能其实要强于体材料时的结合能(体材料的结合能大只是由于其配位数大,有更多的原子可以相互作用).我们的计算还发现,所有原子链在稳定状态下都没有表现出铁磁性,所有链的原子磁矩均为零.

表 1 优化后的一维 Ag 原子链及其体结构的结构参数、结合能、原子配位数和原子磁矩

结构	$h/\text{nm}$	$d/\text{nm}$	$\alpha/(\text{°})$	$E_c/\text{eV}$	配位数	$m/\mu_B$
L	0.269	0.269	180	1.17	2	0
Z	0.277	0.137	59.1	1.55	~4	0
H	0.268	0.269	90	1.45	~3	0
T	0.278	0.270	60	1.57	~4	0
体材料(计算)		$a = 0.416$		2.53	12	0
体材料(实验)		$a = 0.409$		2.95	12	0

### 3.2. 一维 Ag 线性原子链的磁性

虽然所计算的所有原子链在稳定状态下都没有表现出磁性,但是在原子键长被压缩或拉伸的情况下体系可能表现出磁性.为了了解贵金属 Ag 的一维磁性,我们计算了一维线性 Ag 原子链的原子磁矩  $m$  随键长  $d$  的变化,结果如图 3 所示(图中实心标记所示).从图 3 可见:在平衡位置  $d = 0.269 \text{ nm}$  处,原子磁矩  $m = 0 \mu_B$ ,原子链没有表现出磁性.随着  $d$  的减小,原子磁矩继续保持为零,直至  $d$  减小到  $0.13 \text{ nm}$  时原子磁矩开始出现,磁矩的大小可达到  $0.14 \mu_B$ ,此时原子链的键长相对平衡位置被压缩了约 52%.当原子链被拉伸时,原子磁矩一直保持为零,直至  $d$  增大到  $0.5 \text{ nm}$  时,磁矩突然变为  $1 \mu_B$ ,这时实际上对应着原子链被拉伸,原子链就变成一个孤立的原子(孤立 Ag 原子的磁矩为  $1 \mu_B$ ).

Ag 线性原子链在被压缩时表现出铁磁性质可以用 Stoner 判据<sup>[21]</sup>来解释.按照铁磁性 Stoner 判据,当体系的  $ID(E_F) > 1$  时,材料将表现出铁磁性.这里  $I$  是两个电子填充同一轨道时的排斥能,称为 Stoner 参数,它可以由计算体材料的性质获得,对 Ag

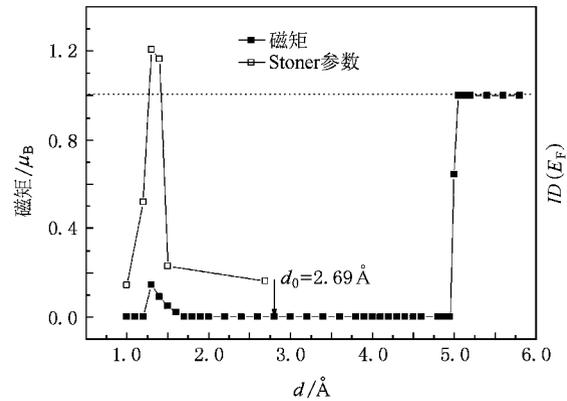


图 3 线性 Ag 原子链的原子磁矩  $m$  和 Stoner 参数  $ID(E_F)$  随结构参数  $d$  的变化曲线

元素  $I = 0.03 R_y$ <sup>[22]</sup>;  $ID(E_F)$  是非自旋极化计算时费米面上的电子状态密度.可以看到,除去常数  $I$  之外,材料能否表现出磁性只与费米面上的电子状态密度  $D(E_F)$  是否足够大有关.图 3 中的空心方块连成的曲线是  $ID(E_F)$  随结构参数  $d$  的变化曲线.从图 3 可见,当原子键长被压缩到  $d = 0.13 \text{ nm}$  时,  $ID(E_F)$  的值可以达到约 1.2.由此可知,Ag 原子链被压缩时完全可以表现出磁性.

为了更深刻地理解线性 Ag 原子链在被压缩时所表现出的磁性,我们计算了它们自旋极化的能带结构,结果如图 4 所示.

图 4(a) 是原子链在平衡位置时的能带结构.从图 4 可以看到,仅有一条 s 能带穿过费米能级,此时费米面处的电子态密度还不够大,不足以满足 Stoner 判据  $ID(E_F) > 1$ ,原子链便不显示出磁性.图 4(b) 和 (c) 是 Ag 原子链在被压缩时的能带结构,对应的键长分别是  $0.15 \text{ nm}$  和  $0.13 \text{ nm}$ .从图 4 可见,随着原子间距的缩短,在  $\Gamma$  点附近 s 电子和  $p_x(p_y)$  电子的能量逐渐降低,而  $d_{yz}(d_{xz})$  电子的能量逐渐升高.当原子间的距离缩短到一定程度时,部分  $d_{yz}(d_{xz})$  电子也变成了导电电子,其能带穿过费米能级,使得费米面处的态密度增大,如图 4(b) 所示(也可从图 3 曲线看到).随着原子间距的进一步缩短, $\Gamma$  点附近的 s 电子和  $p_x(p_y)$  电子能量继续降低, $d_{yz}(d_{xz})$  电子能量继续升高.这时除了有一条 s 能带穿过费米能级之外,还出现了  $d_{yz}(d_{xz})$  和  $p_x(p_y)$  杂化能带的“类似抛物线的带底”与费米能级相交,如图 4(c) 所示.这种相交很大程度上增加了费米面上的电子态密度,从而使 Stoner 判据得到满足,原子链便可以表现

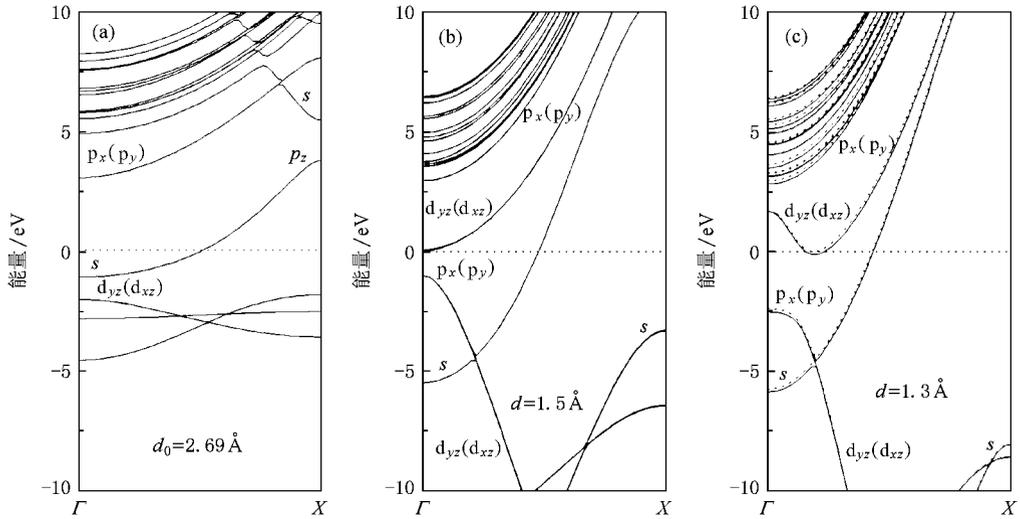


图 4 Ag 线性原子链自旋极化能带图 (a)平衡状态, 键长  $d = 0.269 \text{ nm}$  (b)和(c)对应原子链被压缩, 键长  $d$  分别为  $0.15$  和  $0.13 \text{ nm}$ 。

出磁性, 此时原子间距为  $0.13 \text{ nm}$ 。图 4 说明一维直线型 Ag 原子链的磁性是 s 价电子和内层电子共同作用的结果, 磁性表现的结果使得能带劈裂成自旋向上和自旋向下两部分, 分别是图 4(c)中的实线和虚线部分。

线性 Ag 原子链在被压缩时所表现出的铁磁性、能带结构和电子态密度变化也可以形象地用原子轨道间的相互作用图像来说明。图 5 是  $\Gamma$  点的电子波函数示意图, 根据布洛赫定理, 各  $k$  点的波函数可以写为  $\psi_k = \sum_n e^{ik \cdot R} x_n$ , 其中  $x_n$  是格点上的电子波函数。对于  $\Gamma$  点的  $k = 0$ , 其波函数就是  $\psi_\Gamma = \sum_n x_n$ 。图 5(a) 是平衡键长下的  $\Gamma$  点波函数的示意图, 与图 4(a) 相对应。此时只有 s 态电子参与导电, 实际上此时图 5(a) 中除了 s 轨道上有电子外, 其他轨道上尚没有可导电电子 (如上所述, 此时只有 s 电子的能带穿过费米能级, 费米面上的态密度不够大, 不足以满足 Stoner 判据, 不能表现出铁磁性)。随着原子链的被压缩, 原子轨道逐渐互相交叠, 如图 5(b) 所示。当原子链被压缩到一定程度时, 由于相邻 Ag 原子间  $p_x(p_y)$  态电子形成的是成键态, 使得  $p_x(p_y)$  态电子能量降低, 其能带位于费米能级以下。与之相反的是, 随着原子间距的减小, 由于相邻 Ag 原子间  $d_{yz}(d_{xz})$  态电子形成的是反键态, 使得  $\Gamma$  点的  $d_{yz}(d_{xz})$  态电子的能量升高, 其原来处于费米能级以下的能带便会穿过费米能级而成为导电电子, 从而使得费米面的态密度增加很大。只要原子链被压

缩足够多, 则原子轨道交叠就足够多, 那么费米面上的态密度将足够大, 足以满足 Stoner 判据, 使体系表现出铁磁性。

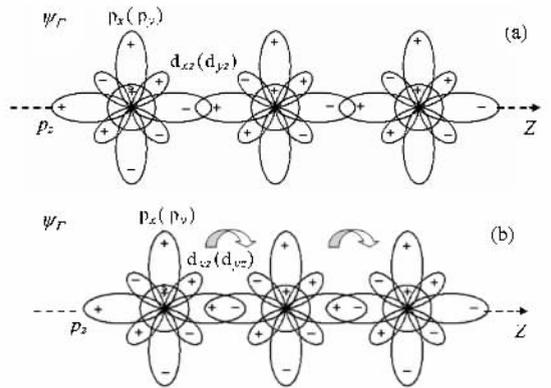


图 5 线性 Ag 原子链的波函数示意图 (a)平衡键长时  $\Gamma$  点波函数 (b)被压缩时  $\Gamma$  点的波函数

## 4. 结 论

基于自旋局域密度泛函理论第一性原理方法, 对贵金属 Ag 形成的各种一维结构原子链的结构稳定性和磁性进行了研究。Ag 可以形成稳定的一维直线型、之字型、梯型和由三条线性原子链构成的 T 型原子链结构。其中, 线性链结构的结合能最小, 即最不稳定。最稳定的结构是由三条原子链形成的 T 型结构, 其次为之字型结构和梯型结构。之字型结构和 T 型结构的结合能相差很少, 平均每个原子仅为

0.02 eV. 所有一维结构的原子间键长都小于体材料时的键长, 显示出一维情况下原子间的成键实际上比体材料时更强. 在磁性方面, 计算了 Ag 的线性原子链在平衡键长以及原子链被拉伸和压缩时的磁性. 计算发现, 线性原子链的磁矩会随着原子链的拉

伸和压缩而发生变化, 当原子链被压缩了约 52% 时, 原子链便可以表现出铁磁性. 通过 Stoner 判据和原子轨道的相互作用图像, 解释了这种磁性出现的原因, 表明了 Ag 线性原子链的磁性是由于 s 价电子和内层电子共同作用的结果.

- [ 1 ] Ohnishi H, Kondo Y, Takayanagi K 1998 *Nature* **395** 780
- [ 2 ] Yanson A I, Bollinger G R, Van Den Brom H E, Agraït N, Van Ruitenbeek J M 1998 *Nature* **395** 783
- [ 3 ] Vilà A, Hernández-Ramírez F, Rodríguez J, Casals O, Romano-Rodríguez A, Morante J R, Abid M 2006 *Mater. Sci. Eng. C* **26** 1063
- [ 4 ] Prestigiacomo M, Rousse L, Houel A, Sudraud P, Bedu F, Tonneau D, Safarov V, Dallaporta H 2004 *Microelectron. Eng.* **76** 175
- [ 5 ] Portal D S, Atracho E, Junquera J, Ordenjon P, Soler J M 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 3887
- [ 6 ] Sanchez Portal D, Artacho E, Junquera J, García A, Soler J M 2001 *Surf. Sci.* **482** 1261
- [ 7 ] Sen P, Ciraci S, Buldum A, Batra I P 2001 *Phys. Rev. B* **64** 195420
- [ 8 ] Ono T, Hirose K 2003 *Phys. Rev. B* **68** 045409
- [ 9 ] Delin A, Tosatti E, Weht R 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 057201
- [ 10 ] Tung J C, Guo G Y 2007 *Phys. Rev. B* **76** 094413
- [ 11 ] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [ 12 ] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [ 13 ] Kresse G, Joubert J 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [ 14 ] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [ 15 ] Louie S G, Ho K M, Cohen L M 1979 *Phys. Rev. B* **19** 1774
- [ 16 ] Jepsen O, Andersen O K 1971 *Solid State Commun.* **9** 1763
- [ 17 ] Blöchl P E, Jepsen O, Andersen O K 1994 *Phys. Rev. B* **49** 16223
- [ 18 ] Shen H X, Cai N L, Wen Y H, Zhu Z Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5362 (in Chinese) 沈汉鑫、蔡娜丽、文玉华、朱梓忠 2005 物理学报 **54** 5362 ]
- [ 19 ] Lin Y S, Li A Y, Zhu Z Z 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 1791
- [ 20 ] Sen P, Ciraci S, Buldum A, Batral I P 2001 *Phys. Rev. B* **64** 195420
- [ 21 ] Kubler J 2000 *Theory of Itinerant Electron Magnetism* (London: Oxford University Press) p158
- [ 22 ] Janak J F 1977 *Phys. Rev. B* **16** 255

## The structural stability and magnetism of Ag atomic chains<sup>\*</sup>

Li Ren-Quan Pan Chun-Ling Wen Yu-Hua Zhu Zi-Zhong<sup>†</sup>

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

( Received 24 August 2008; revised manuscript received 16 October 2008 )

### Abstract

The structural stability and magnetism of Ag atomic chains are studied by the first-principles calculations. The chain structures, such as the linear, zigzag, ladder and T-structure which are formed by three linear chains, are studied. The results show that the linear structure is the most unstable geometry with the lowest cohesive energy. The T-structure is the most stable geometry, showing the largest cohesive energy. The bond lengths in all the atomic chains studied are shorter than that in the bulk, indicating a stronger bonding strength in the atomic chains as compared with the bulk material. Besides, the study on the magnetism of Ag linear chain reveals that the linear structure could exhibit magnetism when the bond length is compressed by as large as 52%, although the equilibrium linear chain is non-magnetic. By employing the Stoner criteria and the interaction picture of atomic orbitals, the reason for the possible magnetism of Ag linear chain are explained.

**Keywords:** Ag atomic chains, structural stability, magnetism, *ab initio* calculations

**PACC:** 7540M, 7320D, 7115A

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

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