

面心立方单晶镍纳米线稳定性及磁性的第一性原理计算

程志达¹⁾²⁾ 朱 静^{1)2)†} 孙铁昱¹⁾

1)(清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

2)(北京电子显微镜中心, 北京 100084)

(2010年6月22日收到; 2010年7月1日收到修改稿)

本文采用第一性原理方法,研究了轴向为低指数晶向的面心立方(fcc)单晶镍纳米线的稳定性和磁性. 计算表明, [110] 是 fcc 镍纳米线最容易出现的取向, [111] 取向次之, 而 [001] 取向则很难出现, 这一结果与实验事实符合. 镍纳米线按照原子位置和磁性强弱的不同, 可以分成简单的芯-壳结构, 在纳米线芯部, 原子的磁矩大小与块体基本一致. 在纳米线表面, 镍原子的磁矩比芯部原子有所增加. 表面原子磁矩与轴向的取向相关, [110] 为轴向的纳米线表面原子磁矩最低, 而 [001] 为轴向的纳米线表面原子磁矩最高.

关键词: 镍, 纳米线, 第一性原理, 原子磁矩

PACS: 75. 70. Cn, 75. 50. Cc, 75. 50. Tt, 75. 30. Cr

1. 引言

镍纳米材料具有独特的磁、光、光电、催化等性能, 在高密度磁记录、磁传感器等有着广泛的应用前景^[1-3]. 作为一种潜在的超高密度记录材料, 磁性纳米线具有较高的矫顽力和较大的磁各向异性, 有利于其在磁存储方面的应用^[4]. 同时对于基础研究, 磁性纳米线也是研究磁相互作用和磁化过程的最简单的理想体系^[5-10]. 近年来, 对磁性纳米线的研究已经成为凝聚态物理和材料学研究的热点之一, 吸引了研究人员广泛的关注与兴趣^[5-13].

本课题组曾使用阳极氧化铝模板, 通过调节电解液配方和直流电沉积电压, 制备出有择优取向的镍纳米线阵列^[5, 11-16]. 得到的纳米线有镍的 fcc 多晶线, fcc 单晶线, hcp 单晶线等; 实验测得这些纳米线具有较高的轴向剩磁比^[16]. 本文选取 fcc 单晶镍纳米线作为研究对象, 通过第一性原理计算不同轴向取向 镍纳米线的稳定性和磁性. 理论计算的结果与实验现象对照, 对于理解磁性产生及发展磁性理论都有参考价值.

2. 第一性计算理论方法

本文对 镍纳米线的理论计算是使用 SIESTA

(Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) 软件^[17]完成的. SIESTA 软件基于密度泛函理论, 使用模守恒赝势和原子轨道线性组合进行从头分子动力学和第一性原理计算. 它的特点在于对原子数较多的体系相比于大多数其他软件计算速度更快. SIESTA 计算过渡金属磁性的可靠性也得到了广泛的证实^[18-20].

第一性原理方法计算材料磁性的过程一般可以概括如下:

1) 建立用于计算的材料结构模型, 确定组成元素的参数; 选择合适的交换关联近似、波函数基组等. 2) 对结构模型进行几何优化得到平衡结构, 这一过程有总能量极小值和原子受力平衡两种判据. 3) 结构确定后, 通过第一性原理可以得到费米能级附近材料的能级性质、能带结构等. 在此基础上计算原子磁矩、电子自旋密度分布等各种性质.

3. 理论计算模型的建立

SIESTA 程序使用模守恒赝势, 其赝势的生成需要人工的参数设置和调整. 在本文中, 镍原子的赝势选择了 [Ar]3d⁹4s¹ 的电子构型, 因为生成赝势时通常故意不选择轨道是满占据态的 [Ar]3d⁸4s².

† 通讯联系人. E-mail: jzhu@mail. tsinghua. edu. cn

SIESTA 将系统的波函数展开为原子轨道的线性组合,本文对镍原子选取了 DZP (double- ζ singly-polarized) 基组,即基矢组中 Ni 原子的 5 个 3d 轨道及 1 个 4s 轨道中的每一个原子轨道都分别由 2 个基函数(double- ζ orbitals)的可变分的权重叠加组合来表示,同时,为了计入成键对波函数形状的影响,基矢组中还包括了 3 个 4p 激发态特性的极化轨道 (polarized orbitals).

本文选用了 GGA 广义梯度近似中 SIESTA 程序文档推荐的 PBE 泛函作为交换关联作用泛函. 其余具体参数的选择见表 1.

表 1 SIESTA 基本计算参数的选择

参数	数值
赝势截断距离 (r_c)	0.7 Bohr
赝原子能量偏移 (PAO. Energy Shift)	0.01 Ry
能量截断距离 (Mesh Cutoff)	180 Ry
倒易空间格点 (KGrid)	Monkhorst-Pack 网格点: 块体为 $9 \times 9 \times 9$ 纳米线为 $3 \times 3 \times 9$
能量收敛判据	10^{-5} eV

注: Ry 为常用于表示的能量单位, $1 \text{ Ry} = 13.6 \text{ eV}$ 等于氢原子基态电离能.

建立纳米线模型前需要确定块体中镍的平衡晶格常数. 第一性原理计算的基态晶格常数与实验值通常略有不同,在建立考虑受力和弛豫的体系如薄膜表面、纳米颗粒、纳米线时,一般推荐使用理论值而不是实验值,以便在结构弛豫时更快速地找到平衡结构.

图 1 显示了块体镍中原子的平均能量与 fcc,

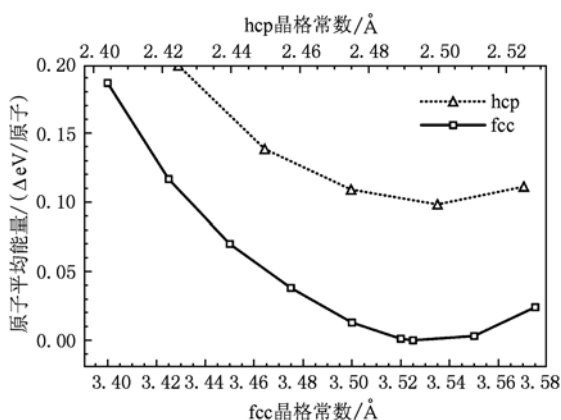


图 1 块体 fcc 镍的晶格常数 a 与镍原子平均能量的关系,块体 hcp 镍晶格常数 a 的相关结果作为对比 (原子平均能量取系统总能按原子数平均)

hcp 晶格常数之间的变化关系,其中原子的平均能量是计算得到的系统总能量按原子数的平均. 在 SIESTA 程序中,系统总能量可以写成如下形式:

$$E_{\text{Total}} = T + E_{\text{ext}} + E_{\text{Hartree}} + E_{\text{ion-e}} + E_{\text{ion-ion}} + E_{\text{xc}}, \quad (1)$$

式中各项分别为动能、外场能量、电子自相互作用能、电子-离子相互作用能量、离子自相互作用能、交换关联相互作用能. 考虑在纯镍纳米线中仅有一种离子,故外场为零时,系统总能量取决于离子位置和电子密度分布. 电子密度是由离子位置按密度泛函理论自洽计算得到,最终总能量由晶格常数和晶体结构所决定的离子位置决定. 总能量是判定不同体系稳定性的重要参考,但对原子数目不同的体系来说,比较总能量没有意义. 因此本文中采用原子的平均能量来确定不同条件下镍的稳定性.

图 1 中块体 fcc 镍在晶格常数取 3.53 \AA 时,原子的平均能量最低,理论晶格常数与实验值 3.52 \AA [21] 符合得很好. 作为对比,我们还计算了块体 hcp 镍中晶格常数与能量的对应关系. 若考虑最近邻原子的距离相同,两者可比的晶格常数应相差 $\sqrt{2}$ 的系数 (hcp 近邻原子的距离为 a , fcc 为 $\sqrt{2}a/2$). 在平衡晶格常数附近,块体 fcc 镍原子在平均能量上比 hcp 镍原子低约 0.1 eV ,证实了 fcc 结构的镍是块体稳定相.

已知平衡晶格常数后,可设定纳米线轴向及建立原子模型. 借助周期性边界条件,如图 2 所示可建立轴向由截面几层原子无限重复的无穷长纳米线,径向留有足够的真空,以保证计算的纳米线之间相互独立. 本文选取 $[100]$, $[110]$, $[111]$ 这几个低指数的晶向计算 (如图 3). 受到计算机处理能力的限制,最大算到约 1.2 nm 直径的纳米线. 该尺寸与目前的实验结果存在差距,但仍可得到一些有意义的规律和现象.

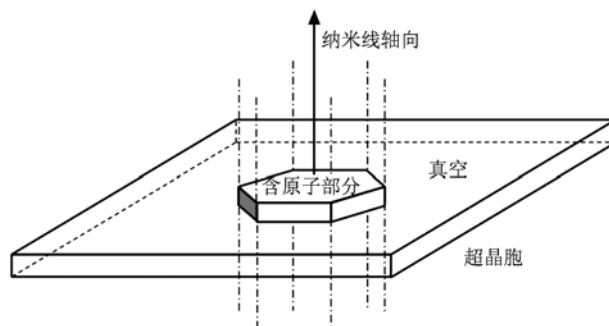


图 2 纳米线超晶胞的示意图 (利用周期性边界条件可得到轴向无限延伸的纳米线)

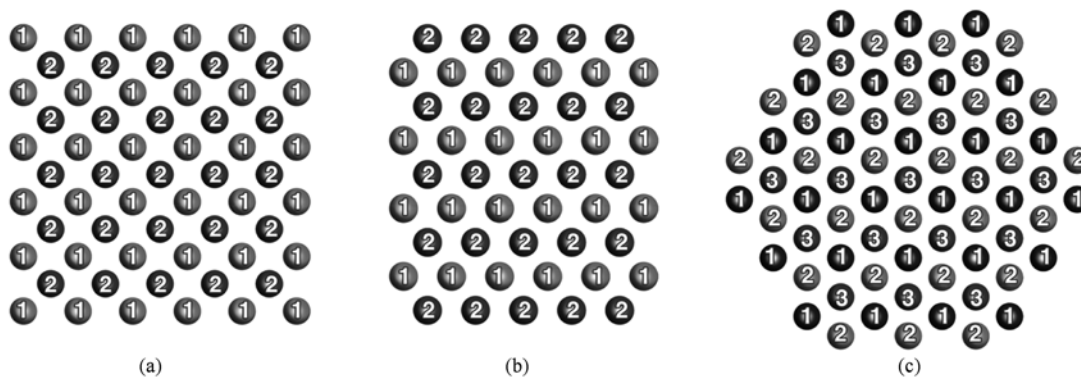


图3 fcc 镍纳米线模型的截面原子投影示意图 (a) 轴向为[100]; (b) 轴向为[110]; (c) 轴向为[111]. 编号相同的原子在同一层内

随后, 将用块体晶格参数建立的纳米线模型放在真空中, 通过 SIESTA 的分子动力学方法可实现晶格结构弛豫的步骤. 当所有原子的受力均小于所设定的最大值 (MD. MaxForceTol = 0.04 eV/Å) 时, 弛豫结束. 对于像本文这样需要计算磁性的体系, 还要打开自旋极化选项.

4. 结果与讨论

4.1. 不同轴向镍纳米线的稳定性

镍纳米线经过分子动力学方法充分弛豫后, 形成受力平衡、能量极低的稳定结构, 计算其他性质才有意义. 首先, 我们不同轴向和结构镍纳米线的原子平均能量, 可以比较它们之间的稳定性.

如图4所示, 我们选取 [100], [110], [111] 几个低指数晶向为轴向的 fcc 单晶纳米线. 改变它们的粗细, 可以得到原子平均能量随截面面积的变化关系. 图中选择截面面积而不是直径作为横轴, 是出于避免截面形状影响的考虑 (如图3). 除了三种 fcc 单晶纳米线外, 由于与 fcc[111] 截面的原子排列类似, 轴向为 [0001] 的 hcp 单晶纳米线的结果也列在图上.

纳米线表面原子的成键状况与块体有显著差别, 考虑到表面原子位置弛豫后离子位置也相应变化, (1) 式中系统总能量各项变化很大. 在图4左端当原子均在表面时, 系统的总能很高. 随着截面增加, 性质稳定的芯部原子比例增加, 原子的平均能量也有所下降.

对截面面积相近, 轴向不同的 fcc 单晶镍纳米线中的原子平均能量进行比较, 可以从中找出纳米

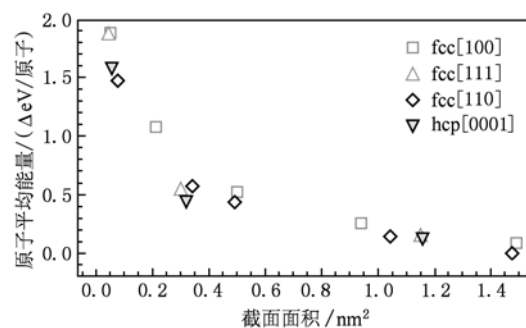


图4 不同轴向和结构镍纳米线的原子平均能量随截面面积的变化情况. 考虑原子的排列, 各结构纳米线直径的增加不是连续的. 原子的平均能量取系统总能按原子数平均

线容易出现的轴向. 在图4截面面积接近的几组纳米线中, 基本上在轴向为 [110] 时原子平均能量是最低的, 在截面为 0.35 nm² 时 [111] 方向能量比 [110] 低 0.02 eV. 这表明, fcc 镍纳米线更容易出现 [110] 轴向, [111] 轴向也有一定的可能. 计算结果与文献中制备 fcc 镍纳米线时得到 [220] 轴向较容易、[111] 方向较困难的结果也很符合^[11-16]. 值得注意的是, [0001] 为轴向的 hcp 镍纳米线与 FCC 纳米线在截面面积接近时, 原子的平均能量互有高低, 差别约 0.1 eV. 虽然 0.1 eV 的差别在块体镍中 (图1) 非常显著; 但对于直径较小的纳米线来说, 径向多一层原子就可以使平均能量下降 0.2—0.5 eV (如图4), 0.1 eV 的差别在正常范围内. 这也与实验观察的纳米线中有 hcp, fcc 两相共存的现象相符合^[5,15].

4.2. 不同轴向镍纳米线的磁性

镍是典型的铁磁性金属, 实验测量 fcc 结构的镍具有铁磁性^[2-4]. 纳米线磁性的理论研究方法很

多,其中由电子自旋造成的镍原子的磁性可通过第一性原理计算得到.

原子磁矩是纳米线磁性的重要定量结果. 与块体 fcc 镍的第一性原理计算得到的参考原子磁矩 $0.63 \mu_B$ 相比, fcc 单晶镍纳米线中的原子磁矩整体有所提高,且表面原子的磁矩均高于芯部原子. 结果与第一性原理计算得到 hcp 镍纳米线中的趋势一致^[5].

把不同轴向纳米线原子的磁矩结果进行对照,可以观察到: [110] 轴向的纳米线表面原子的磁矩增加最少,而[001]轴向的纳米线增加最多. 随着纳米线截面面积增加,芯部原子的磁矩逐渐接近块体中的稳定值.

电子自旋更直观的结果可见图 5 中的电子自旋密度分布图. 图中 5 (a), (b), (c) 分别对应 [100], [110], [111] 为轴向的纳米线过图 3 中编号为 1 所有原子的截面. 图 5(a) 中 [100] 轴向的情况,截面边缘所有的原子都在纳米线外表面,电子云向真空全面扩张. 而图 5(b) 中 [110] 轴向截面原子如图 3(b) 所示,左右边缘的原子在纳米线表面,电子云向真空扩张但不如图 5(a) 明显. 上下边缘的

原子实际上并不是靠在最外的,电子云未扩张. 图 5 (c) 中,电子云分布也有类似的特点. 总体来看,图 5 中表面原子电子云的扩张程度与表 2 中原子磁矩的数值有很好的对应. 图 5 中电子自旋密度向真空的扩张反映了表面原子磁矩的提高. 并且在图 5 中,不同轴向纳米线芯部原子的电子云分布趋于一致,也表明各轴向纳米线芯部原子的性质趋同,最终收敛于块体原子的性质.

表 2 fcc 镍纳米线的原子磁矩数据

轴向	截面积/nm ²	原子磁矩/ μ_B	
		芯部	表面
[100]	0.051	0.60	1.22
	0.50	0.66	1.21
	1.49	0.65	1.19
[110]	0.077	0.55	1.01
	0.49	0.65	0.92
	1.47	0.63	0.94
[111]	0.044	0.78	1.22
	0.30	0.66	1.04
	1.15	0.64	1.06

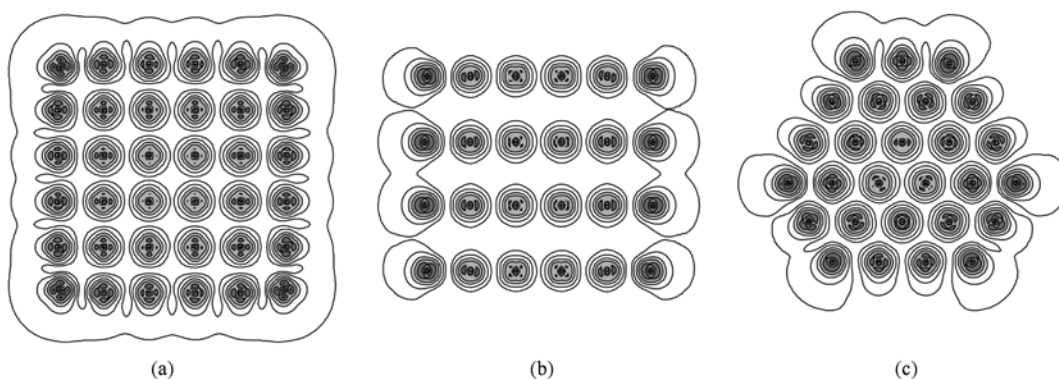


图 5 fcc 镍纳米线截面的电子自旋密度示意图(对应图 3 中编号为 1 原子的位置;等高线由外向内: 10^{-4} , 0.02, 0.1, 0.25, 0.75, 1.5 (电子自旋密度/ $e\text{\AA}^{-3}$) (a) [100] 轴向; (b) [110] 轴向; (c) [111] 轴向

5. 结 论

本文采用 SIESTA 第一性原理方法计算框架,建立了沿低指数 [100], [110], [111] 方向为轴向 fcc 镍纳米线的原子模型. 经过分子动力学弛豫得到稳定结构后,计算并比较了在几种镍纳米线中原子的平均能量和磁矩. 结果表明,单晶 镍纳米线

中, fcc 的 [110] 晶向是稳定轴向,但 fcc [111] 和 hcp [0001] 也可能出现,这一结果与实验事实相符. 镍纳米线按照原子位置和磁性强弱的不同,可分成简单的芯-壳结构. 在纳米线芯部的原子,磁矩与块体金属镍中的值一致;而纳米线表面原子的磁矩比块体中有所提高,提高的幅度与轴向取向有关. [100] 轴向的镍线的表面原子磁矩最高,而 [110] 轴向的表面原子磁矩最低.

- [1] Zhou W, Guo L 2006 *Chemistry* **69** 1 (in Chinese) [周 苇、郭 林 2006 化学通报 **69** 1]
- [2] Du Y W, Xu M X, Wu J, Shi Y B, Lu H X, Xue R H 1992 *Acta Phys. Sin.* **41** 149 (in Chinese) [都有为、徐明祥、吴坚、史莹冰、陆怀先、薛荣华 1992 物理学报 **41** 149]
- [3] Li H, Gong W 1991 *Acta Phys. Sin.* **40** 1356 (in Chinese) [李 华、龚伟 1991 物理学报 **40** 1356]
- [4] Cariolle D, Amodei M, Déqué M, Mahfouf J F, Simon P, and Teyssédre H and Whitney T M 1993 *Science* **261** 1313
- [5] Cheng Z D, Zhu J, Tang Z 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 103906
- [6] Li Y F, Yin S Z, Vázquez M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3391 (in Chinese) [李印峰、尹世忠、Vázquez M 2005 物理学报 **54** 3391]
- [7] Lu H P, Han M G, Den L J, Liang D F, Ou Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2090 (in Chinese) [陆海鹏、韩满贵、邓龙江、梁迪飞、欧 雨 2009 物理学报 **59** 2090]
- [8] Xiao J J, Sun C, Xue D S, Li F S 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1605 (in Chinese) [肖君军、孙 超、薛德胜、李发伸 2001 物理学报 **50** 1605]
- [9] Jin Y J, Lin J B, Lee J I 2007 *Chin. Phys.* **16** 506
- [10] Ren Y, Wang J B, Liu Q F, Han X H, Xue D S 2009 *Chin. Phys. B* **18** 3573
- [11] Cortés A, Riveros G, Palma J L, Denardin J C, Marotti R E, Dalchiele E A, Gómez H 2009 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **9** 1992
- [12] Pradhan B K, Kyotani T, Tomita A 1999 *Chem. Commun.* 1317
- [13] Tian F, Chen J, Zhu J, Wei D 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 013901
- [14] Tian F, Zhu J, Wei D 2007 *J. Phys. Chem.* **111** 12669
- [15] Tian F, Zhu J, Wei D 2007 *J. Phys. Chem.* **111** 6994
- [16] Tian F, Zhu J, Wei D, Shen Y T 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 14852
- [17] Soler J M, Artacho E, Gale J D, García A, Junquera J, Ordejón P, Sánchez-Portal D 2003 *J. Phys. Condens. Mat.* **14** 2745
- [18] Cheng Z D, Ling T, Zhu J 2010 *Chin. Phys. B* **19** 057101
- [19] Polesya S, Šipr O, Bornemann S, Minwár J, Ebert H 2006 *Europhys. Lett.* **74** 1074
- [20] Postnikov A V, Entel P, Soler J M 2003 *Eur. Phys. J. D* **25** 261
- [21] Naghash A R, Etsell T H, Xu S 2006 *Chem. Mater.* **18** 2480

Stability and magnetism of fcc single-crystal nickel nanowires by first principles calculations

Cheng Zhi-Da¹⁾²⁾ Zhu Jing^{1)2)†} Sun Tie-Yu¹⁾

1) (Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

2) (Beijing National Center for Electronic Microscopy, Beijing 100084, China)

(Received 22 June 2010; revised manuscript received 1 July 2010)

Abstract

The stability and magnetism in fcc single-crystal nickel nanowires with low-index axial direction are studied by first principles methods in this work. For fcc nickel nanowires, it is found that $[110]$ is the most stable direction, while $[111]$ is less stable and $[001]$ the least stable. Nickel nanowires can be described by a simple core-shell model. The core atoms of nanowires have almost the same magnetic moment as in bulk metal. Surface atoms of nickel nanowires have larger atomic magnetic moments in varying degrees related to axial direction. In our calculated nanowires with low-index axial directions, surface atoms in $[110]$ nanowires have lowest magnetic moments while those in $[100]$ nanowires have the largest.

Keywords: nickel, nanowire, first principles, magnetic moment

PACS: 75.70.Cn, 75.50.Cc, 75.50.Tt, 75.30.Cr

† Corresponding author. E-mail: jzhu@mail.tsinghua.edu.cn