

# Электронное строение и особенности магнитного состояния нанотрубки $\text{Fe}_{52}$ с внутренней квантовой точкой $\text{Si}_5$

© В.С. Демиденко, Н.Л. Зайцев, А.В. Нявро

Сибирский физико-технический институт им. акад. В.Д. Кузнецова,  
634050 Томск, Россия

E-mail: nzaitsev@phys.tsu.ru

(Поступила в Редакцию 26 сентября 2005 г.)

Методом рассеянных волн выполнен спин-поляризованный расчет спектра электронных состояний нанотрубки железа из 52 атомов с находящейся внутри квантовой точкой  $\text{Si}_5$ . Обсуждаются особенности электронного строения и распределение локальных магнитных моментов в такой гетероструктуре.

PACS: 71.15.-m, 71.15.Ap, 71.20.Tx

## 1. Введение

Интенсивное развитие нанотехнологий привело к необходимости экспериментального и теоретического исследования того, как взаимосвязаны структура и свойства наночастиц, содержащих малое число атомов. Непрерывное совершенствование необходимых для этого моментов позволяет существенно дополнить и уточнить научные положения, сформировавшиеся в прошлые годы [1], и выявить физико-химические свойства, перспективные для применения наночастиц на практике.

В этом отношении особый интерес, на наш взгляд, представляют два аспекта. Во-первых, активное исследование образующейся в рамках того или иного технологического процесса структуры разнообразных наночастиц, ее зависимости от числа содержащихся в ней атомов.

Так, изучение в работе [2] методом сильной связи влияния размера аморфных наночастиц кремния на оптические свойства показало наличие резкого изменения свойств по сравнению с объемным состоянием. В рамках теории функционала электронной плотности в работе [3] установлено подавление магнетизма с ростом числа атомов кремния в кластерах  $\text{Si}_n\text{F}$ , причем анализ энергии связи этих кластеров свидетельствует об их стабильности. В [4] комбинацией расчетов, проведенных в рамках полуэмпирического метода молекулярных орбиталей и метода молекулярной динамики, установлено, что структурная стабильность наноструктурного нитрида бора в значительной степени определяется двойникованием. Методами функционала электронной плотности и молекулярной динамики в работе [5] показано, что добавление Li, Na, Mg или Al в качестве одного атома примеси в кластер  $\text{Si}_{10}$  снижает его стабильность, а введение C, B, Be повышает ее более эффективно, чем простое добавление атома Si.

Во-вторых, представляет интерес изучение физических свойств гетероструктурных nanoобразований. С одной стороны, непрерывный интерес вызывает начальная стадия роста на поверхности, а именно образование островков диффузионных и внедренных адатомов, электромиграция атома по поверхности с различными выстуками [6,7], поскольку все это важно для управления процессом образования тонких пленок [8].

С другой стороны, много внимания уделяется изучению свойств углеродных и кремниевых нанотрубок. Наиболее основательно и широко изучены свойства именно углеродных нанотрубок [9–11]. Особый интерес представляют однослойные нанотрубки с внедренными внутрь примесями переходных металлов, поскольку такие внедрения выступают в роли нанопроволок, а также создают разнообразные магнитные свойства у гетероструктуры [12,13]. Поскольку сама по себе кремниевая нанотрубка нестабильна [14,15], состояния примесей, инкапсулированных в нанотрубку, особенно интересны. В частности [15], в нанотрубке  $\text{Fe}_n\text{Si}_m$  с ростом  $n$  при фиксированной величине  $m$  магнитный момент железа возрастает, наблюдается переход от антиферро- к ферромагнитному взаимодействию этих атомов. Степень  $s-p-d$ -гибридизации повышается от центра нанотрубки к концам, соответственно момент железа изменяется противоположным образом.

В работе [16] обосновывается положение, согласно которому для формирования наноструктур важнейшими факторами являются термодинамический и кинетический, которые в ряде случаев способны оказаться более важными, чем энергетический. Наглядным примером разного соотношения этих факторов в структуре наносистем являются объекты, изученные в работах [12–15]. Углеродные нанотрубки несут в себе реализующееся в графитной модификации строение металлоида в основном состоянии. В случае нанотрубки из кремния термодинамические и кинетические факторы способны, как показывают эксперименты, проведенные методом молекулярной динамики, обусловить ее переход в иную структуру в виде нанотрубки из атомов переходных элементов, инкапсулированной кластерами кремния с тетраэдрическими связями, характерными для основного состояния этого элемента. Анализ характера межатомного взаимодействия, магнетизма таких объектов на основании расчета электронной структуры может быть полезен при решении задач физики малых частиц. Вместе с тем нанопроволоки, армированные кластерами кремния, способны вступать в надежные контакты с элементами микроэлектронной техники, что придает практическое значение такому анализу.

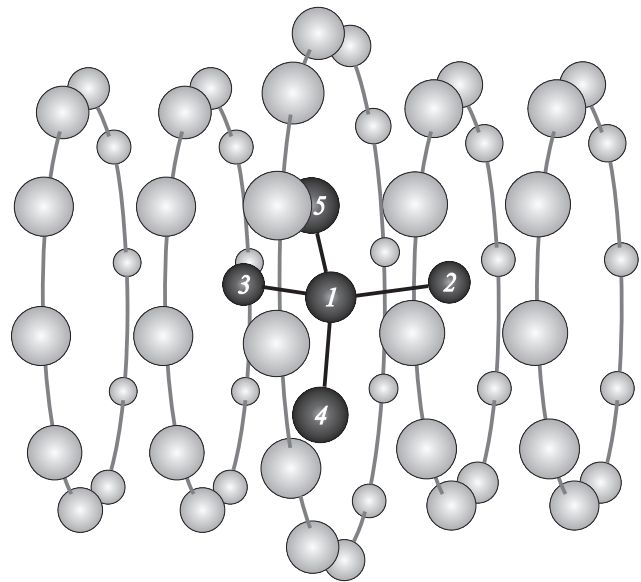
Отметим, что особое место в изучении свойств малых частиц занимает применение методов теории многократного рассеяния (ТМР) в представлении прямого пространства для проведения анализа связи размера и формы кластеров с характеристиками рассеивателей [17]. Благодаря высокой расчетной точности подходы, основанные на ТМР, позволяют, например, исходя из первых принципов изучать явление квантового миража, где обменное взаимодействие между магнитными атомами составляет несколько десятков  $\mu\text{eV}$  [18].

В настоящей работе рассчитаны спектры и локальные магнитные моменты в нанотрубке железа с инкапсулированной квантовой точкой кремния. Здесь мы используем метод рассеянных волн (РВ), являющийся простейшей реализацией принципов ТМР для объектов с конечным числом рассеивателей [19–21]. Точность метода РВ [22] не уступает родственному методу Корринга–Кона–Ростокера (ККР), многократно доказавшему свою эффективность в случае больших циклических систем [23,24]. Поэтому реализация метода РВ позволяет исходя из первых принципов решить поставленную задачу выяснения особенностей связи электронных спектров больших структурно-неоднородных кластеров с различным пространственным распределением атомов.

## 2. Параметры гетероструктуры и методика расчета

Гетероструктура представляет собой нанотрубку железа из 52 атомов с находящейся внутри нее квантовой точкой из пяти атомов кремния (рис. 1). Длины межатомных связей и углы между ними в  $Si_5$  совпадают с соответствующими параметрами первой координационной сферы кремния в решетке алмаза. Этот кластер служит каркасом плотноупакованного монослоя атомов Fe, свернутого в виде нанотрубки из колец с четным числом атомов.

С учетом слабого влияния атомов Si на параметр решетки твердых растворов Fe–Si [25] кратчайшее расстояние между атомами кремния и железа в гетероструктуре выбиралось равным аналогичному расстоянию в ОЦК-решетке железа. Такое условие совместно с требованием максимальной симметрии структуры в целом определило координаты остальных атомов железа в нанотрубке. Из рис. 1 видно, что атомы 2 и 3 кремния располагаются вдоль нанотрубки, а атомы 4 и 5 — в поперечном направлении, определяя несколько больший диаметр центрального кольца. Внутренний атом Si (1) является центром системы, но не имеет атомов железа в непосредственном соседстве. Для исключения вклада в спектр от оборванных связей колец, расположенных на концах нанотрубки, мы использовали представления об экспоненциальной локализации  $d$ – $d$ - и гибридных  $s$ – $p$ – $d$ -связей, что позволило выделить из системы меньший 37-атомный кластер  $Fe_{32}Si_5$ . Однако потенциальное поле от атомов на торцах нанотрубки

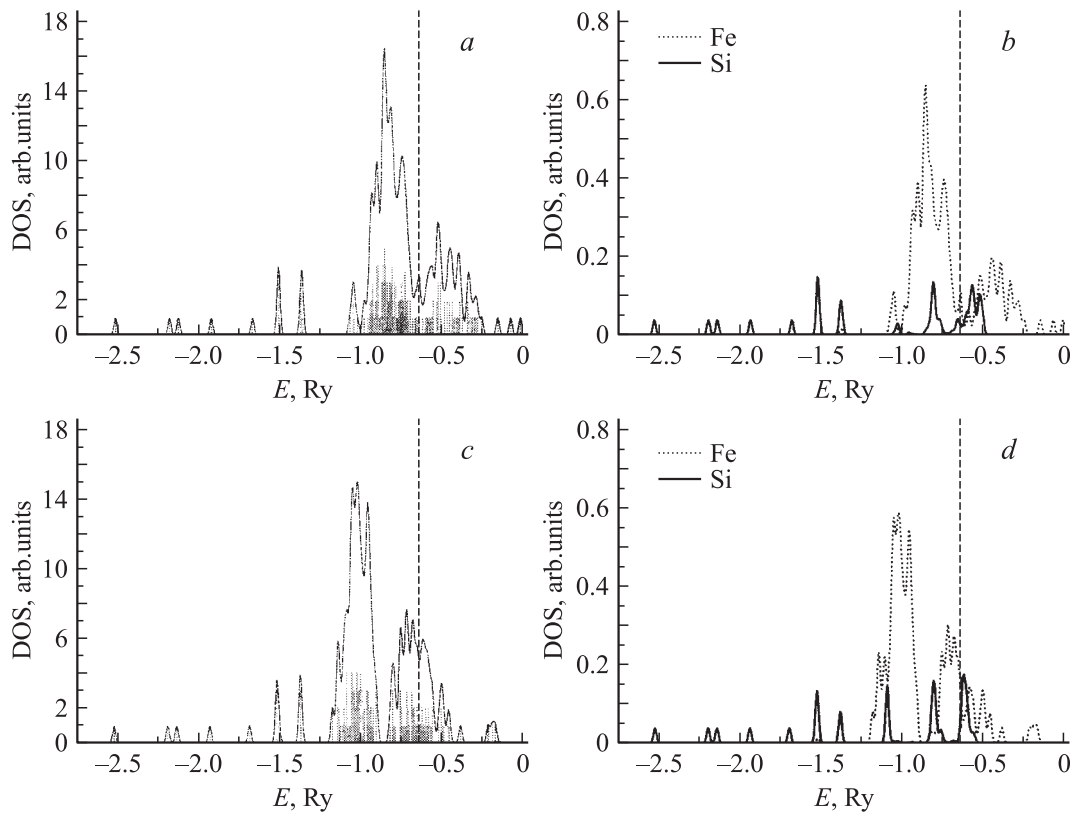


**Рис. 1.** Нанотрубка  $Fe_{52}Si_5$ . Темные кружки — атомы кремния, атомы 2 и 3 располагаются вдоль нанотрубки, а атомы 4 и 5 — в поперечном направлении. Светлые кружки — атомы железа.

$Fe_{52}Si_5$  мы сохранили, добавляя к потенциалу каждого атома кластера  $Fe_{52}Si_5$  соответствующие вклады от 20 оставшихся атомов гетероструктуры.

В разложении волновой функции метода РВ, учитывая быструю сходимость по орбитальному квантовому числу  $l$ , как и в ККР [23], мы ограничились  $l = 2$ . Волновые функции атомов вычисляли с обменным потенциалом в форме [26], это же обменно-корреляционное слагаемое использовали при построении спин-поляризованного потенциала гетероструктуры. Для расчета последнего исходную электронную конфигурацию валентных оболочек атомов заменяли на перезаполненную  $3d^{n+1}4s^1$ . Выбор такой конфигурации обусловлен тем, что, как показали тестовые расчеты, конфигурация основного состояния атома приводит как к сужению энергетических интервалов, в которых расположены электронные состояния компонентов гетероструктуры, так и к существенному отличию разности центров тяжести этих интервалов от наблюдаемой в случае объемных материалов [27]. Подобные эффекты были обнаружены и при замене обменно-корреляционного потенциала [26] на обменный потенциал [19].

Волновые функции Si вычислялись в приближении [28]. Все расчеты выполнялись с учетом основных  $3s$ - и  $3p$ -состояний железа и  $2s$ - и  $2p$ -состояний кремния. Для сохранения в потенциале гетероструктуры информации о размерах свободных атомов подструктур соотношение радиусов соприкасающихся МТ (muffin-tin)-сфер атомов гетероструктуры определялось по соотношению радиусов атомов остовов входящих элементов, взятых из [29,30]. Как показали расчеты, изменение МТ-радиусов и параметра решетки кластера в окрест-



**Рис. 2.** Спектр электронных состояний нанотрубки  $\text{Fe}_{32}\text{Si}_5$ . *a, c* — полная плотность состояний, *b, d* — локальные плотности. *a, b* — полоса со спином „вниз“, *c, d* — со спином „вверх“. Вертикальной штриховой линией обозначен уровень Ферми.

ности значений порядка 10%, найденных по данным для основного состояния объемных материалов, не влияет на результат принципиально.

В целом предполагается, что указанный выбор атомных электронных конфигураций, а также расстояний между атомами в кластере и радиусов МТ-сфер обуславливает результат, близкий к тому, который мог бы быть получен в самосогласованном варианте метода РВ.

### 3. Результаты и обсуждение

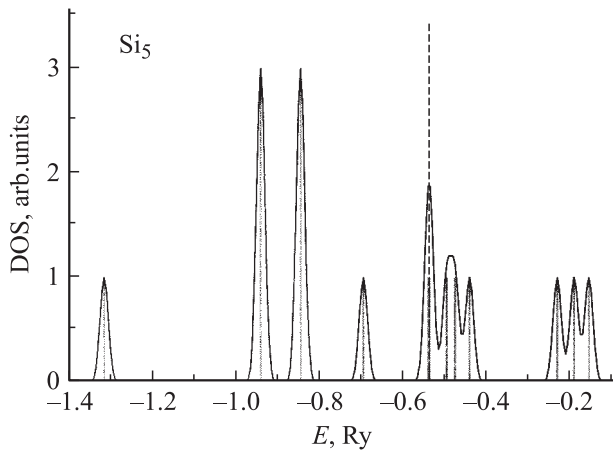
Спектр спин-поляризованной нанотрубки  $\text{Fe}_{32}$  с помещенным внутрь кластером  $\text{Si}_5$  имеет ряд особенностей (рис. 2). Как видно из рис. 2, наблюдается стабилизирующее структуру разделение спектра на связующие состояния непосредственно ниже уровня Ферми  $E_F$ , которые принадлежат в основном *d*-состояниям атома железа, и антисвязующие из гибридных состояний Fe–Si выше  $E_F$ . Такое разделение в полосе со спином „вниз“ из-за различия обменно-корреляционных эффектов выражено слабее, чем для полосы со спином „вверх“. Сдвиг полосы состояний со спином „вверх“ к более низким энергиям за счет спиновой поляризации вызывает смещение  $E_F$  в максимум плотности ее антисвязующих состояний. Наибольшее влияние спиновой поляризации электронной подсистемы железа на спектр

$\text{Si}_5$  проявляется в интервале энергий выше  $-1.25$  Ry, где состояния компонентов максимально гибрированы. Причем валентные состояния кремния, лежащие непосредственно ниже  $E_F$ , принадлежат в основном атомам 2 и 3, а выше  $E_F$  — атомам 4 и 5, расположенным поперек нанотрубки. В интервале энергий ниже  $-1.25$  Ry расположены уровни, возникающие из-за взаимодействия основных *2p*- и *2s*-состояний атомов кремния. При этом основной вклад вносят состояния атомов 2 и 3, а следующими по величине являются вклады атомов 4, 5 и центрального атома 1 квантовой точки.

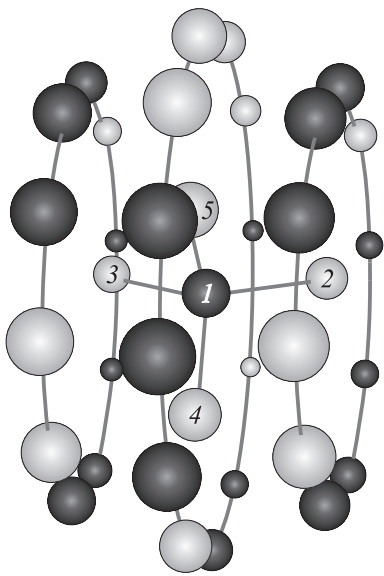
В целом распределение плотности состояний указанной выше границы хорошо согласуется с обобщенной картиной зонных плотностей состояний устойчивых объемных сплавов *p*- и *d*-элементов [31].

Согласно данным расчета атомных спектров, энергии валентных *3s*- и *3p*-уровней Si относительно энергии *3d*-уровня железа равны соответственно  $-0.38$  и  $0.13$  Ry. В этом случае [32] *p*–*d*-связи FeSi носят преимущественно ковалентный характер, а связи *s*–*d* — полярный характер.

На рис. 3 приведен электронный *sp*-спектр свободного кластера  $\text{Si}_5$ . Как видно, он обладает характерными чертами спектра свободных кластеров с малым числом атомов. В терминах зонной теории полоса валентных состояний шириной порядка  $0.8$  Ry отделена от состояний полосы проводимости щелью шириной  $\sim 0.3$  Ry. Непо-



**Рис. 3.** Спектр электронных состояний кластера  $Si_5$ . Штриховой линией обозначен уровень Ферми.



**Рис. 4.** Схема распределения направления локальных моментов в нанотрубке  $Fe_{32}Si_5$ . Темным обозначены атомы с направлением момента вдоль направления вектора намагниченности нанотрубки.

средственно выше  $E_F$  (наивысшего занятого состояния) группируются фиктивные „уровни в запрещенной зоне“. Фактически, как отмечается в [33], это поверхностные состояния. Локальные плотности состояний показывают, что самые низкоэнергетические состояния генетически принадлежат центральному атому свободной квантовой точки.

Сопоставление рис. 2 и 3 показывает, что изменение симметрии окружения  $Si_5$  приводит к снижению вырождения состояний атомов квантовой точки и соответствует росту (почти в 2 раза) интервала энергий, в котором они расположены. Структуры обоих спектров  $Si_5$  в окрестности  $E_F$  подобны для полос со спином „вверх“,

однако для противоположного направления спина такие состояния  $Si_5$  в нанотрубке сильнее гибридинизованы с  $d$ -состояниями железа. Кроме того, в нанотрубке выше состояний кремния располагаются состояния, генетически принадлежащие железу, что свидетельствует о подавлении эффекта оборванных связей, отмеченного для свободного  $Si_5$ .

Средний момент на атом гетероструктуры равен  $\sim 0.5 \mu_B/\text{at}$ . Вычисление локальных магнитных моментов атомов в гетероструктуре показало, что магнитные моменты формируются вдоль нанотрубки симметрично относительно центрального кольца. Каждое такое кольцо в свою очередь содержит по семь атомов со спином по направлению вектора средней намагниченности и три атома со спином в противоположном направлении со средним моментом колец, равным  $1.2 \mu_B/\text{at}$ . Центральное кольцо, имеющее в качестве ближайших соседей атомы Si со связями, перпендикулярными оси нанотрубки, включает шесть атомов со спином по направлению вектора намагниченности и соответственно шесть атомов со спином в противоположном направлении. Средний момент этого кольца близок к нулю. Квантовая точка  $Si_5$  поляризована нанотрубкой таким образом, чтобы центральный атом Si имел магнитный момент по направлению вектора намагниченности системы, а остальные атомы — в противоположном направлении. Таким образом, средний момент  $Si_5$  отрицателен и равен  $-1.3 \mu_B/\text{at}$ . Характерно, что атомы Si (2 и 3), расположенные на границах кластера  $Si_5$ , имеют значения магнитных моментов порядка  $-1.5 \mu_B$ , что ниже, чем у смещенных от центра атомов кремния в плоскости центрального кольца, на  $\sim 70\%$ . Поскольку указанное распределение моментов нарушается при изменении симметрии гетероструктуры, например, путем исключения части атомов из нанотрубки в окрестности квантовой точки, его причиной, как и в [15], является различие в величине  $s-p-d$ -гибридизации.

Схема магнитной структуры  $Fe_{32}Si_5$  представлена на рис. 4. Хорошо видно, что атомы кремния с магнитными моментами, направленными против среднего момента системы, располагаются в каждом кольце ближе к атомам железа, чем центральный атом кремния.

Такая картина спиновой поляризации в гетероструктуре позволяет связать антиферромагнетизм квантовой точки с механизмом, предложенным в [34]. При сильной гибридинизации состояний атомов Si и Fe  $sp$ -электроны со спином, параллельным спину  $d$ -оболочки железа, втягиваются в ее область. Соответственно внутри нанотрубки у ее стенок будет преобладать антипараллельный спин. Как отмечено выше, а также в [32], атомы кремния обладают большей, чем у железа, электроотрицательностью. В этих условиях, а также из-за кластерного потенциального эффекта, создающего глубокие уровни, электроны внутри нанотрубки концентрируются на атомах квантовой точки.

## 4. Заключение

Полученные в настоящей работе результаты показывают, что нанотрубка из атомов железа, содержащая кластер из атомов металлоида, обладает межатомным взаимодействием, характерным для устойчивых конденсированных структур. Специфические особенности такого объекта, проявляющиеся в довольно закономерном распределении локальных свойств атомов по нанотрубке и внутри ее, определяются граничными условиями и кластерным потенциальным эффектом. Как следствие, нанотрубка поляризует спиновую плотность на квантовой точке  $Si_5$  так, что в ней возникает антиферромагнитное выстраивание магнитных моментов атомов кремния, которые в обычном состоянии не магнитны. Магнитные моменты атомов железа в кольцах нанотрубки чередуются по знаку и величине, образуя сложную магнитную структуру системы.

## Список литературы

- [1] Ю.И. Петров. Физика малых частиц. Наука, М. (1982).
- [2] G. Allan, C. Delerue, M. Lannoo. Phys. Rev. Lett. **78**, 3161 (1997).
- [3] G. Mpourmpakis, G.E. Froudakis, N.A. Andriotis, M. Menon. Phys. Rev. B **68**, 125 407 (2003).
- [4] T. Oku, N. Koi, A. Nishiwaki. Diamond. Related Mater. **14**, 1193 (2005).
- [5] C. Majumber, S. Kulshreshtha. Phys. Rev. B **70**, 245 426 (2004).
- [6] P. Rous, D. Bly. Phys. Rev. B **62**, 8478 (2000).
- [7] J. Dekker, A. Lodder. Phys. Rev. B **64**, 224 106 (2001).
- [8] I. Chado, C. Goyhenex, H. Bulou, J.P. Bucher. Phys. Rev. B **69**, 085 413 (2004).
- [9] B. Shan, K. Cho. Phys. Rev. B **70**, 233 405 (2004).
- [10] P.N. D'yachkov, D.V. Makaev. Phys. Rev. B **71**, 081 101 (2005).
- [11] J. Li, Y. Zhang, M. Zhang. Chem. Phys. Lett. **364**, 328 (2002).
- [12] Y. Yagi, T. Briere, M. Sluiter, V. Kumar, A.A. Farajian, Y. Kawazoe. Phys. Rev. B **69**, 075 414 (2004).
- [13] Y.-J. Kang, J. Choi, C.-Y. Moon, K. Chang. Phys. Rev. B **71**, 115 441 (2005).
- [14] R.Q. Zhang, S.T. Lee, C.-K. Law, W.-K. Li, B.K. Teo. Chem. Phys. Lett. **364**, 251 (2002).
- [15] A.K. Singh, T. Briere, V.Kumar, Y. Kawazoe. Phys. Rev. Lett. **91**, 146 802 (2003).
- [16] F. Baletto, A. Rapallo, G. Rossi, R. Ferrando. Phys. Rev. B **69**, 235 421 (2004).
- [17] J.-C. Auger, R. Barrera, B. Stout. J. Quant. Spectr. Radiative Transfer **79–80**, 521 (2003).
- [18] V.S. Stepanyuk, L. Niebergall, W. Hergert, P. Bruno. Phys. Rev. Lett. **94**, 187 201 (2005).
- [19] Дж. Слэтер. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. Мир, М. (1978).
- [20] В.В. Немошкаленко, Ю.Н. Кучеренко. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Наук. думка, Киев (1986).
- [21] И.В. Абаренков, В.М. Антонов, В.Г. Барьяхтар. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Наук. думка, Киев (1991).
- [22] W. Butler, X-G. Zhang. Phys. Rev. B **44**, 969 (1991).
- [23] J. Faulkner. Prog. Mater. Sci. **27**, 1 (1982).
- [24] В.В. Немошкаленко, И.М. Антонов. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Наук. думка, Киев (1985).
- [25] А.Е. Вол. Строеие и свойства двойных металлических систем. Изд-во физ.-мат. лит, М. (1962).
- [26] O. Gunnarsson, B. Lundquist. Phys. Rev. B **13**, 4274 (1976).
- [27] С.Е. Кулькова, Д.В. Валуйский, И.Ю. Смолин. Изв. вуз. Физика **9**, 57 (2000).
- [28] F. Herman, S. Scilman. Atomic structure calculation. Prentice-Hall (1963).
- [29] U. Walzer. High. Temp. High. Press. **19**, 161 (1987).
- [30] У. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел. Мир, М. (1983). Т. 2.
- [31] А. Уильямс, Ч. Гелат, Д. Конноли, В. Морущи. Диаграммы фаз в сплавах. Мир, М. (1986).
- [32] A. Collins, R. O'Handley, K. Johnson. Phys. Rev. B **38**, 3665 (1988).
- [33] Р.А. Эварестов. Квантово-механические методы в теории твердого тела. Изд-во ЛГУ, Л. (1982).
- [34] Р. Ватсон, А. Фримен. Сверхтонкое взаимодействие в твердых телах. Мир, М. (1970).