

Электронная структура и магнитные состояния кристаллической и фуллереноподобной форм дихлорида никеля NiCl_2

© А.Н. Еняшин, Н.И. Медведева, Ю.Е. Медведева, А.Л. Ивановский

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 12 июля 2004 г.)

В рамках функционала локальной спиновой плотности (LSDA) изучены электронная структура и магнитные свойства кристаллической и фуллереноподобной форм дихлорида никеля NiCl_2 . Показано, что учет магнитного упорядочения позволяет воспроизвести запрещенную щель в зонном спектре NiCl_2 , а метамагнитная природа дихлорида (переход АФМ \rightarrow ФМ в слабом поле) объясняется малой (0.025 eV/cell) разностью полных энергий ферромагнитной и антиферромагнитной фаз. Полиэдрические трехслойные наночастицы NiCl_2 являются магнитными (магнитные моменты Ni составляют 2.0–2.3 μ_B). Для изоструктурных наночастиц FeCl_2 магнитные моменты Fe возрастают до 4.2–4.5 μ_B , тогда как частицы CdCl_2 немагнитны. Анализ межатоных взаимодействий указывает на возможность отклонения состава дихлоридных фуллереноподобных наночастиц от „стехиометрического“ 1:2.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты № 04-03-32111 и 04-03-96117 (Урал)).

Среди магнитных материалов с широким диапазоном потенциальных применений большое внимание привлекают квазидвумерные (2D) метамагнитные системы, наиболее известными из которых являются дихлорид никеля NiCl_2 и ряд изоструктурных (типа CdCl_2) дигалогенидов d -металлов. Основное состояние NiCl_2 — антиферромагнитное (АФМ). Фаза состоит [1,2] из ферромагнитных (ФМ) слоев Ni, соседние слои упорядочены антиферромагнитно. Переход из АФМ- в ФМ-фазу происходит в слабых магнитных полях.

Наиболее дискуссионным вопросом для NiCl_2 , как и для других кристаллических соединений никеля, является [3] механизм образования запрещенной щели (ЗЩ) зонного спектра. Одноэлектронный спин-ограниченный расчет [4] предсказал металлическую проводимость NiCl_2 , тогда как эксперименты по фотопроводимости [3] свидетельствуют о наличии ЗЩ ~ 4.6 eV. Предполагают [5,6], что ЗЩ обусловлена переходами из заполненной полосы $\text{Ni}3d\text{—Cl}3p$ в зону пустых d -состояний никеля, а не переходами между $d\text{—}d$ -состояниями никеля, т.е. щель связана с зарядовым переносом и не является щелью Мотта–Хаббарда, как для NiO. Вопрос о роли магнетизма при этом остается открытым.

С другой стороны, недавно методом реактивной лазерной абляции получены [7] уникальные квазидвумерные (1D) и квазиуль-мерные (0D) наноструктуры NiCl_2 : нанотрубки и полиэдрические фуллереноподобные наночастицы (ФПЧ) соответственно. Синтезирован ряд ФПЧ родственных дигалогенидов металлов: CdI_2 , CdCl_2 и FeCl_2 [8,9]. Какие-либо сведения об электронных и магнитных свойствах этих низкоразмерных систем отсутствуют.

В настоящей работе в рамках формализма функционала локальной спиновой плотности (LSDA) мы впервые провели детальные исследования электронной

структуры и магнитных состояний кристаллической (2D) и фуллереноподобной (0D) форм NiCl_2 , а также изучили магнитные свойства ФПЧ FeCl_2 и CdCl_2 .

Структура слоистого дихлорида никеля (пространственная группа $R\bar{3}m$) образована упаковкой молекулярных слоев, составленных из трех атомных сеток Cl–Ni–Cl (рис. 1). Расчеты зонной структуры кристалла NiCl_2 проведены линейным методом muffin-tin-орбиталей (LMTO) [10] для трех фаз: немагнитной (НМ), ФМ- и реальной АФМ-фазы, состоящей из ФМ-слоев никеля, связанных между собой антиферромагнитно [1,2]. Для НМ-фазы уровень Ферми E_F совпадает с пиком электронной плотности d -состояний никеля. ФМ-упорядочение понижает полную энергию системы на ~ 0.31 eV; в спектре состояний появляется ЗЩ ~ 0.35 eV (рис. 2). Таким образом, сравнение результатов для НМ- и ФМ-состояний показывает, что учет магнитного упорядочения в плоскости позволяет получить щель зонного спектра NiCl_2 в рамках приближения LSDA.

Ионная конфигурация Ni^{2+} в $\text{NiCl}_2\text{—}3d^8$; шесть электронов заполняют t_{2g} -зоны, два электрона — e_g -зоны. Для ФМ-фазы заполнены состояния t_{2g} и e_g со спином вверх и t_{2g} со спином вниз. Верх валентной зоны образован e_g -зонами, перекрывающимися с $3p$ -состояниями хлора, т.е. ЗЩ обусловлена переходами между гибридными e_g^{\uparrow} - и пустыми e_g^{\downarrow} -состояниями (рис. 2). Магнитный момент никеля равен 1.3 μ_B .

Учет АФМ-упорядочения между сетками Ni приводит к понижению заполненной e_g^{\uparrow} -зоны и росту величины ЗЩ до 0.42 eV. Важно подчеркнуть, что полная энергия АФМ-фазы по сравнению с ФМ-фазой на 0.025 eV ниже; при этом существенных различий в зонной структуре АФМ- и ФМ-фаз нет. Таким образом, АФМ-упорядочение слабо влияет на электронные свойства NiCl_2 ,

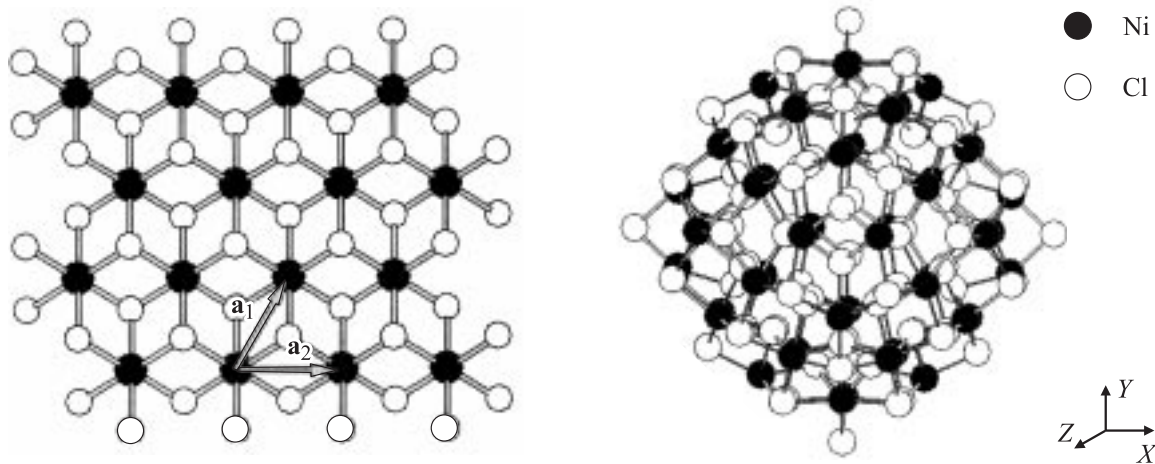


Рис. 1. Атомные структуры фрагмента молекулярного слоя NiCl_2 (\mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 — векторы трансляции) и полиэдрической (фуллереноподобной) наночастицы состава $(\text{NiCl}_2)_{48}$.

а очень малое расхождение полных энергий АФМ- и ФМ-фаз позволяет объяснить метамагнитную природу NiCl_2 , т.е. переход АФМ \rightarrow ФМ в слабом магнитном поле.

Атомные модели низкоразмерных структур NiCl_2 конструировались на основе молекулярного слоя Cl-Ni-Cl , который можно описать примитивными векторами трансляции \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 (рис. 1). Сверткой „лент“, вырезанных из слоя шириной $|c| = na_1 + ma_2$, получили модели хиральных и нехиральных нанотрубок [7,11]. Для построения фуллереноподобных наночастиц использовались фрагменты слоя дихлорида, которые являлись их гранями. В отличие от углеродных фуллеренов вершины этих ФПЧ должны содержать четные числа атомов, чтобы не нарушалась альтернантность связей Ni-Cl . С учетом этого условия может быть построен только один тип полиэдрических частиц, стенки граней которых образованы октаэдрами NiCl_6 с общими ребрами, а каждая вершина — двумя октаэдрами с общей гранью (рис. 1). Для соблюдения стехиометрического состава NiCl_2 необходимо удалить два атома хлора, например, с двух вершин ФПЧ (рис. 1). Такие фуллерены NiCl_2 представляют собой трехоболочечные каркасные наночастицы, внешняя и внутренняя оболочки которых составлены атомами хлора, а средняя — атомами Ni . Наночастицы имеют октаэдрическую морфологию, которая наблюдалась экспериментально [7].

Исследования электронных и магнитных свойств ФПЧ NiCl_2 , FeCl_2 , CdCl_2 проведены на примере составов $(\text{MCl}_2)_{48}$. Геометрия частиц оптимизировалась методом молекулярной механики ММ+ с учетом взаимодействия дипольного типа. Расчеты выполнены спин-поляризованным методом дискретного варьирования (DV) [12]. Модельные плотности состояний представлены на рис. 3. $\text{Cl}3p$ -состояния локализованы в интервале 8–2 eV ниже E_F . Прифермиевские состояния включают в основном $\text{Ni}3d$ -орбитали.

Для $(\text{NiCl}_2)_{48}$ получен металлоподобный тип спектра. Сходный спектр имеет $(\text{FeCl}_2)_{48}$. Для $(\text{CdCl}_2)_{48}$ верхняя валентная зона образована преимущественно $\text{Cl}3p$ -состояниями, низшие свободные состояния имеют смешанный $\text{Cd}5s-\text{Cl}3p$ -тип. Ширина щели составляет ~ 0.5 eV. По заселенностям атомных спин-орбиталей для $(\text{NiCl}_2)_{48}$, $(\text{FeCl}_2)_{48}$ и $(\text{CdCl}_2)_{48}$ рассчитаны атомные магнитные моменты, которые составили $2.0-2.3\mu_B$ для $(\text{NiCl}_2)_{48}$ и $4.2-4.5\mu_B$ для $(\text{FeCl}_2)_{48}$. Фуллереноподобная частица $(\text{CdCl}_2)_{48}$ является немагнитной.

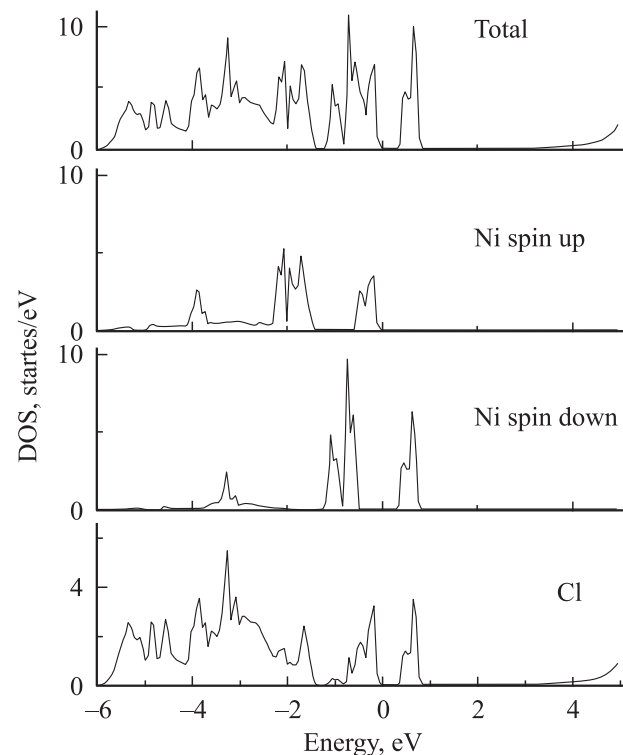


Рис. 2. Полная и парциальные плотности состояний ФМ-фазы NiCl_2 . LМТО-расчет.

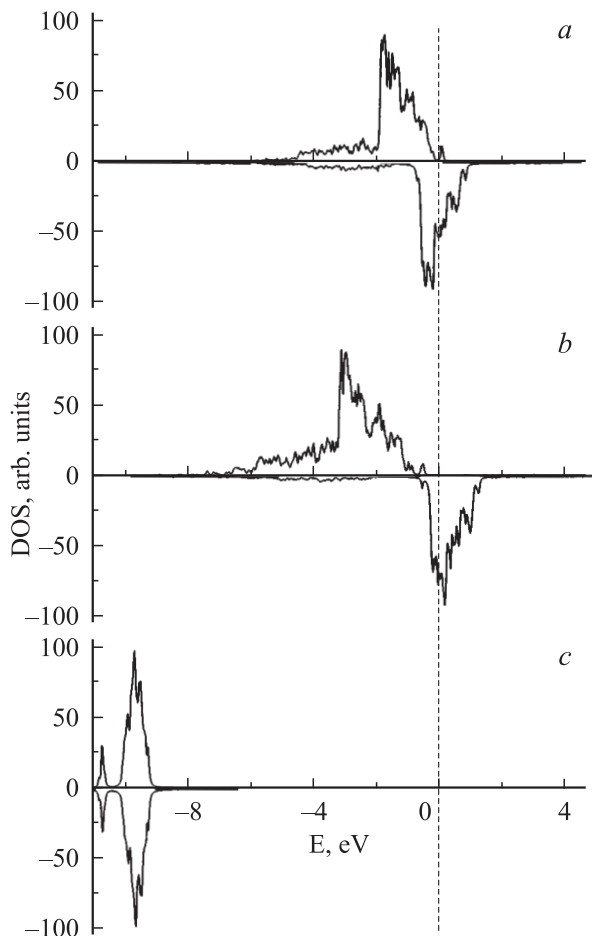


Рис. 3. Модельные плотности d -состояний атомов металлов фуллереноподобных наночастиц $(\text{NiCl}_2)_{48}$ (a), $(\text{FeCl}_2)_{48}$ (b) и $(\text{CdCl}_2)_{48}$ (c). DV-расчет. Вертикальная линия — край заполненной полосы.

Расчеты интегралов перекрытия (ИП) и эффективных атомных зарядов (Q) показали, что основную роль в стабилизации ФПЧ $(\text{NiCl}_2)_{48}$ и $(\text{FeCl}_2)_{48}$ играют кулоновские взаимодействия, а ковалентная составляющая связи мала (ИП < 0.1 e). Степень ионности связи (оценки по формуле Полинга) составляет около 75%. Заряды атомов металлической оболочки наночастиц составляют $+(0.33-0.41)$ в случае Ni и $+(0.35-0.46)$ в случае Fe. Среди неэквивалентных атомов хлора внешней и внутренней оболочек ФПЧ четко выделяются две группы. Величины Q атомов первой группы лежат в интервале $-(0.19-0.36)$ для $(\text{NiCl}_2)_{48}$ и $-(0.25-0.30)$ для $(\text{FeCl}_2)_{48}$. В другой группе величины Q гораздо меньше: ~ -0.07 в $(\text{NiCl}_2)_{48}$ и $-(0.01-0.10)$ в $(\text{FeCl}_2)_{48}$, т.е. последняя группа атомов Cl слабо связана с атомами металлов и может легко покинуть каркас наночастиц. В эту группу входят 36 атомов хлора, расположенных на внутренней оболочке наночастицы. Следовательно, стехиометрический состав 1:2 ФПЧ может измениться до соотношения 1:1.25. Последнее хорошо согласуется с данными [7–9], согласно которым состав синтезирован-

ных фуллереноподобных частиц дихлоридов составляет 1:1.2 и ниже.

Таким образом, проведенный в рамках формализма функционала LSDA методами LMTO и DV анализ магнитных состояний и электронной структуры кристаллической и фуллереноподобной форм NiCl_2 показал, что учет магнитного упорядочения позволяет получить ЗЩ в зонном спектре кристалла дихлорида. Расчеты полной энергии трех фаз (немагнитной, ферромагнитной и антиферромагнитной) указывают на преимущественную стабильность последней, а малая энергетическая разница ФМ- и АФМ-фаз объясняет метамгнитную природу дихлорида никеля и переход АФМ \rightarrow ФМ в слабом поле.

Полиэдрические трехслойные (фуллереноподобные) наночастицы NiCl_2 являются магнитными (магнитный момент Ni равен $2.0-2.3\mu_B$). Для изоструктурных ФПЧ дихлорида железа магнитные моменты Fe возрастают до $4.2-4.5\mu_B$, тогда как частицы CdCl_2 немагнитны. Анализ межатомных взаимодействий указывает на возможность отклонения состава частиц от „стехиометрического“ т.е. от 1:2.

Список литературы

- [1] L. Landau. Z. Phys. Sow. **4**, 675 (1933).
- [2] P.A. Lindgard, R.J. Birgeneau, J. Als-Nielsen, H.J. Guggenheim. J. Phys. C **8**, 7, 1059 (1975).
- [3] C.R. Ronda, G.J. Arends, C. Haas. Phys. Rev. B **35**, 8, 4038 (1987).
- [4] J. Ackerman, C. Fouassier, E.L. Holt, S.L. Holt. Inorg. Chem. **11**, 12, 3118 (1972).
- [5] S. Antoci, L. Minih. Phys. Rev. B **21**, 8, 3383 (1980).
- [6] J. Zaanen, G.A. Sawatzky, J.W. Allen. Phys. Rev. Lett. **55**, 4, 418 (1985).
- [7] Y.R. Nacohen, R. Popovitz-Biro, Y. Prior, S. Gemming, G. Seifert, R. Tenne. Phys. Chem. Chem. Phys. **5**, 8, 1644 (2003).
- [8] Y.R. Nacohen, R. Popovitz-Biro, E. Grunbaum, Y. Prior, R. Tenne. Adv. Mater. **14**, 1075 (2002).
- [9] R. Popovitz-Biro, N. Sallacan, R. Tenne. J. Mater. Chem. **13**, 7, 1631 (2003).
- [10] O.K. Andersen. Phys. Rev. B **12**, 8, 3060 (1975).
- [11] V.V. Ivanovskaya, A.N. Enyashin, N.I. Medvedeva, A.L. Ivanovskii. <http://xxx.lanl.gov/cond-mat/0304230> (2003).
- [12] M.R. Press, D.E. Ellis. Phys. Rev. B **35**, 9, 4438 (1987).