

TM@Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub> 团簇磁性的第一性原理研究\*阴敏 张敏 吕瑾<sup>†</sup> 武海顺

(山西师范大学化学与材料科学学院, 磁性分子与磁信息材料重点实验室, 临汾 041004)

(2019年5月15日收到; 2019年8月15日收到修改稿)

采用密度泛函理论下的广义梯度近似方法对团簇 TM@Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub> (TM = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) 的结构稳定性、磁性及磁各向异性进行了系统的理论研究. 发现由于 TM—Cu 和 Cu—N 键的出现, 不同过渡金属原子 (TM) 掺杂二十面体 Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub> (ICO) 团簇的中心原子可以有效提高 TM@Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub> 的稳定性; N 原子的加入使 Cu 团簇的磁性显著提高, 且不同的 TM 掺杂有效改善了 Cu 团簇内部的磁性环境; 3d 原子的掺杂使团簇的磁性得到进一步提升, 4d, 5d 原子的掺杂虽对提高团簇轨道磁矩无明显效果, 但 Rh 和 Pt 原子的掺入使其磁各向异性显著增大, 提高了团簇的磁稳定性. 结果表明对 TM@Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub> 的掺杂改性基本可以达到磁性调控目的.

**关键词:** 密度泛函理论, 几何结构, 磁性, 磁各向异性

**PACS:** 31.15.E-, 36.40.Mr, 36.40.Cg, 75.30.Gw

**DOI:** 10.7498/aps.68.20190737

## 1 引言

稀磁半导体 (dilute magnetic semiconductors, DMSs), 是一种新型的磁性半导体材料, 它同时利用了电子的电荷和自旋属性, 兼具铁磁性能和半导体性能, 在自旋电子器件领域有着重要的研究价值, 受到研究人员的广泛追捧<sup>[1,2]</sup>. 研究人员在室温下很难获得具有半导体可调控特性的铁磁材料, 使其发展之路变得一波三折, 但研究人员对 DMS 的研究从未间断. 2003 年, Baik 等<sup>[3]</sup> 在实验上将 3d 过渡金属 Mn 原子掺入 GaN 半导体中发现了具有磁性的 DMS, 但在实验过程中也发现在产生 DMS 的同时产生了 Mn 团簇, 此外还有一些 Ga-Mn, Mn-N 相的生成, 不利于 DMS 磁性的测定, 对 DMS 的磁性大小和实际应用产生影响<sup>[4]</sup>. Cr 原子掺入的结果也不尽如人意, 虽然实验过程中没有产生类似于 Mn 原子掺入的结果, 但掺入 GaN 后

的 Cr 原子磁性远小于其孤立原子状态, 磁矩在  $0.2\mu_B$ — $1.8\mu_B$  之间徘徊, 表明 Cr 掺入 GaN 后的磁矩分布并不均匀<sup>[5,6]</sup>, 进一步的理论研究证明, Cr 原子掺入 GaN 半导体中易形成 Cr-N 团簇, 团簇内部原子间呈现不同程度的反铁磁性耦合, 不利于产生理想的 DMS 材料<sup>[7]</sup>. 为改善上述磁性物质易聚集沉积和磁性分布不均匀问题, 研究人员考虑用本身不具有磁性的过渡金属进行半导体材料掺杂. Buchholz 等<sup>[8]</sup> 用 Cu 原子掺入 ZnO 后实现了室温下的铁磁性, 而 Cu 原子之间相互作用产生的 Cu 团簇沉积也不会对 DMS 的磁性产生影响, Cu 原子成为研发 DMS 过程中所需的较为满意的 3d 过渡金属. 随后, 文献<sup>[9,10]</sup> 将 Cu 原子应用到 GaN 半导体的掺杂实验中, 也获得了较为满意的结果, Cu 的掺入使其产生了高于室温的铁磁性. 最近, 为研究 Cu-N 结构稳定铁磁态的产生原因, Wu 等<sup>[11]</sup> 应用 Cu 原子取代 GaN 中的一个 Ga, 对 Cu 原子及其周围的 N 原子形成的 CuN<sub>4</sub> 团簇

\* 国家自然科学基金 (批准号: 21301112) 和教育部博士点基金 (批准号: 20131404120001) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: lvjin\_sxnu@163.com

进行理论研究,发现 Cu-N 原子间的 p-d 轨道杂化是结构产生磁性的主要原因. N, Cu 原子间轨道杂化所产生的电子转移使得原来不具有磁性的 Cu 原子产生了自旋极化. 反观 Cu 团簇, Cu 由于充满的 3d 闭壳层电子构型 ( $3d^{10}4s^1$ ), 其体材料具有非磁性特征, Cu 团簇随尺寸增大总磁矩呈现奇偶振荡, 在掺入 Fe, V, Pt 等过渡金属原子后磁矩主要由掺杂原子提供, 团簇磁矩有所增大但增幅并不明显<sup>[12-14]</sup>. 是否可将 Cu 团簇氮化使其产生巨磁效应? 基于以上实验和理论基础, Datta 等<sup>[15]</sup>对氮化 Cu 团簇进行理论研究, 证明了以上猜想, 并得出在 Cu 团簇外层的每个 Cu 原子上加一个 N 原子是氮化铜团簇最稳定的构型; 且对于实验上比较容易生成的  $Cu_{13}$  团簇而言, 氮化过程使团簇结构发生了重排, 基态具有扣状双层结构 (buckled biplanar, BBP) 的  $Cu_{13}$  团簇氮化后更易形成稳定的二十面体笼 (icosahedron, ICO), 且磁矩由原来的  $1\mu_B$  增至  $29\mu_B$ , 表现出巨磁效应.

目前对于此类团簇结构具高稳定性的原因、巨磁效应的产生原因以及团簇的磁稳定性尚不清楚. 为进一步对氮化铜团簇结构和磁性的全面理解, 我们选择  $TM@Cu_{12}N_{12}$  ( $TM = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt$ ) 组建类二十面体团簇结构, 对其稳定性和磁性演变进行理论研究, 揭示不同掺杂原子对其磁性影响的物理机制, 促进该聚合材料在磁性存储、催化和生物医疗等领域的功能化应用; 同时, 由 Cu 掺杂 GaN 产生稀磁半导体演变而来的 Cu-N 团簇磁性研究可再次回归至 DMS 的研发中, 进一步促进该类 DMS 磁性起源的理解.

## 2 计算方法

本节涉及的所有计算都基于密度泛函理论, 使用 VASP 软件包完成. 电子交换关联泛函选取广义梯度近似下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) 函数, 并应用投影缀加平面波 (projector-augmented wave, PAW) 方法处理 Kohn-Sham 方程. 将 Cu/TM 原子的 3d 和 4s 电子以及 N 原子的 2s, 2p 电子作为价电子进行计算. 在计算过程中团簇结构将始终置于  $15 \text{ \AA} \times 15 \text{ \AA} \times 15 \text{ \AA}$  的超胞中以确保与其相邻原胞间的相互作用可忽略不计. 同时设置  $K$  点为布里渊区原点 ( $\Gamma$  点), 平面波截断能选取 600 eV. 应用共轭梯度近似 (conjugate

gradient) 在不约束对称性的情况下对团簇的初始结构进行优化, 设置能量收敛标准  $10^{-4}$  eV, 原子力的收敛标准 (EDIFFG) 设置为  $-0.005$  eV/ $\text{\AA}$ . 计算过程中涉及自旋-轨道耦合作用 (spin-orbit coupling, SOC) 对结构磁性的影响, 分别进行了线性和非线性的磁性计算. 在 GGA 线性计算中, 充分考虑了结构所有可能的自旋多重度, 已确定最稳定结构拥有的自旋磁矩. 在此基础上, 将优化好的最稳定结构固定不动, 进行 SOC 计算, 结构的初始磁矩被分别指定为  $x, y, z$ , 三个不同的方向, 以确定不同结构具有的磁各向异性 (magnetic anisotropy energy, MAE).

考虑到  $TM@Cu_{12}N_{12}$  ( $TM = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt$ ) 体系中含有较强的 d 电子间相互关联作用的 4d, 5d 原子, 我们将库仑相互作用  $U$  加入其中. 本文中不同原子采用的  $U$  ( $U_{\text{eff}}$ ) 值均为 LDAUU 与 LDAUJ 的差值 ( $U_{\text{eff}} = \text{LDAUU} - \text{LDAUJ}$ ), 且均以其十三原子团簇所具有的  $U_{\text{eff}}$  值为标准. 结合文献, 现已得出 Mn<sup>[16]</sup>, Fe<sup>[17]</sup>, Co 以及 Rh<sup>[18]</sup> 的十三原子团簇在保持其结构和总自旋磁矩不变的情况下, 可用的最大  $U$  值分别为 0, 2.5, 1.0, 0.7 eV. 此外, 我们选择  $U$  值为 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0 及 5.0 eV 分别作用于 Ni, Cu, Ru, Pd, Ir, Pt 十三原子团簇的不同结构进行  $U_{\text{eff}}$  值测试 (详见补充材料). 在此以  $Cu_{13}$  和  $Ru_{13}$  为例进行说明, 作为宿主团簇, 我们考虑了  $Cu_{13}$  团簇的 BBP (在这里为  $Cu_{13}$  的基态结构, 记为 GS), ICO 以及双层简单立方 (double simple cubic, DSC) 和立方密排 (cubic-closed packed, CCP) 等结构的稳定性和自旋磁性变化. 如图 1 所示, 在  $U$  值达到 2.5 eV 时, 其基态 BBP 结构仍可保持最稳定状态, 而在不同的  $U$  值下, 基态结构始终保持  $Cu_{13}$  团簇固有的  $1\mu_B$  磁矩, 所以我们最终选取  $U_{\text{eff}} = 2.5$  eV 作为 Cu 团簇的  $U$  值. 同样, 作为掺杂原子,  $Ru_{13}$  团簇中分别考虑了可能出现的 DSC(GS), BBP 以及 ICO 结构, 其中当  $U$  值达到 2.5 eV 时仍可保持基态结构为最稳定态, 而基态的磁矩在  $U_{\text{eff}} = 1.0$  eV 之后便脱离事实, 数据不可用, 因此将 Ru 团簇的  $U$  值定为 1.0 eV. 依次类推, 我们得到了 Ni, Cu, Ru, Pd, Ir, Pt 十三原子团簇的  $U$  值分别为 2.0, 2.5, 1.0, 2.0, 1.0, 0.5 eV. 在此基础上对团簇进行 GGA +  $U$  和 GGA +  $U$  + SOC 计算.

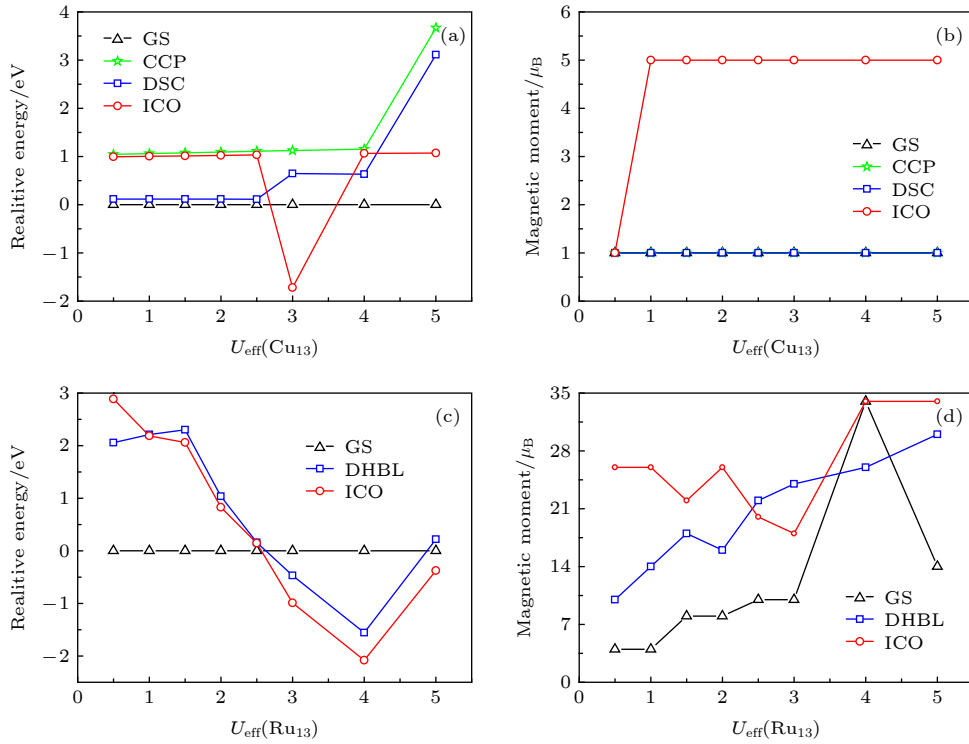

 图 1 利用 GGA +  $U$  方法计算  $\text{Cu}_{13}$  和  $\text{Ru}_{13}$  团簇在设置不同  $U_{\text{eff}}$  值下拥有不同初始结构时的相对稳定性和总自旋磁矩

Fig. 1. Using GGA +  $U$  method to calculate the relative stability and total spin magnetic moment of  $\text{Cu}_{13}$  and  $\text{Ru}_{13}$  clusters with different initial structures under different  $U_{\text{eff}}$  values.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 TM@ $\text{Cu}_{12}\text{N}_{12}$ (TM = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) 团簇的几何结构及稳定性

目前已有研究表明纯  $\text{Cu}_{13}$  团簇的稳定态呈 BBP 结构 [14,19,20], 若对其进行整体氮化, 最终的稳定构型将会发生明显变化 [15]. Datta 等 [15] 针对  $\text{Cu}_{13}\text{N}_{12}$  团簇考虑将  $\text{Cu}_{13}$  的初始结构设定为 HBL, ICO 以及 BBP, 分别将表面用 N 原子均匀覆盖并进行结构优化. 结果表明, 以 ICO 结构的  $\text{Cu}_{13}$  团簇作为内核会使  $\text{Cu}_{13}\text{N}_{12}$  具有更强的稳定性. 在此基础上, 我们聚焦  $\text{Cu}_{13}\text{N}_{12}$  团簇的二十面体结构, 对其中心原子进行了替代掺杂,  $\text{TM}@\text{Cu}_{12}\text{N}_{12}$  (TM = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) 团簇内部的金属原子总体仍保持二十面体构型, 除中心原子外, 二十面体表面的 12 个 Cu 原子被 12 个 N 原子均匀覆盖, 如图 2 所示. 对上述结构进行 GGA +  $U$  优化后, 发现在优化过程中此类团簇保持构型不变的同时其对称性会明显降低 (除  $\text{Ir}@\text{Cu}_{12}\text{N}_{12}$  外, 所有团簇均由原

先设计的  $I_h$  点群降为  $C_1$  和  $C_s$  点群结构). 作为人为设计的团簇结构, 稳定性成为大家首先关注的问题. 表 1 中列出了包括纯  $\text{Cu}_{13}$  团簇在内的 11 个团簇的结合能 ( $E_b$ ) 和杂化指数 ( $h_{kl}$ ), 其被分别定义为

$$E_b = [12E(\text{Cu}) + 12E(\text{N}) + E(\text{TM}) - E(\text{TM}@\text{Cu}_{12}\text{N}_{12})]/25, \quad (1)$$

$$h_{kl} = \sum_{l=1}^{25} \sum_{i=1}^{\text{occ}} \omega_{i,k}^{(l)} \omega_{i,l}^{(l)} \quad (k, l = s, p, d), \quad (2)$$

$$H_{\text{tot}} = h_{\text{sp}} + h_{\text{sd}} + h_{\text{pd}}. \quad (3)$$

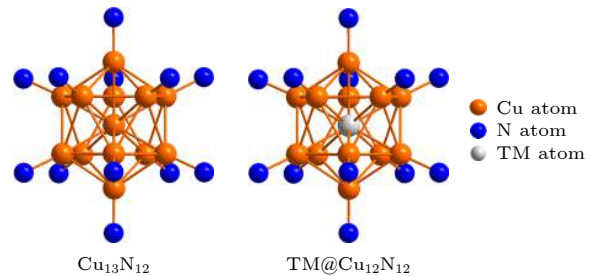


图 2  $\text{Cu}_{13}\text{N}_{12}$  和  $\text{TM}@\text{Cu}_{12}\text{N}_{12}$  (TM = Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) 团簇结构图

Fig. 2. The geometry structures of  $\text{Cu}_{13}\text{N}_{12}$  and  $\text{TM}@\text{Cu}_{12}\text{N}_{12}$  (TM = Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) clusters.

表 1  $\text{Cu}_{13}$  以及  $\text{TM}@\text{Cu}_{12}\text{N}_{12}$  团簇的结合能 ( $E_b$ ) 和杂化指数 ( $H_{kl}$ )

Table 1. The binding energies and hybridization index of  $\text{Cu}_{13}$  and  $\text{TM}@\text{Cu}_{12}\text{N}_{12}$  clusters.

Clusters	Binding energy $E_b/\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1}$	Hybridization index			
		$h_{sp}$	$h_{sd}$	$h_{pd}$	$H_{\text{tol}}$
$\text{Cu}_{13}$	1.50	0.06	0.21	0.14	0.40
$\text{Mn}@\text{Cu}_{12}\text{N}_{12}$	1.58	0.09	0.20	0.15	0.43
$\text{Fe}@\text{Cu}_{12}\text{N}_{12}$	1.58	0.12	0.21	0.17	0.50
$\text{Co}@\text{Cu}_{12}\text{N}_{12}$	1.62	0.10	0.19	0.16	0.45
$\text{Ni}@\text{Cu}_{12}\text{N}_{12}$	1.63	0.17	0.27	0.24	0.68
$\text{Cu}_{13}\text{N}_{12}$	1.56	0.12	0.20	0.19	0.51
$\text{Ru}@\text{Cu}_{12}\text{N}_{12}$	1.64	0.25	0.29	0.26	0.80
$\text{Rh}@\text{Cu}_{12}\text{N}_{12}$	1.67	0.21	0.28	0.25	0.74
$\text{Pd}@\text{Cu}_{12}\text{N}_{12}$	1.60	0.16	0.25	0.23	0.65
$\text{Ir}@\text{Cu}_{12}\text{N}_{12}$	1.70	0.22	0.30	0.23	0.75
$\text{Pt}@\text{Cu}_{12}\text{N}_{12}$	1.69	0.21	0.26	0.23	0.70

方程 (1) 中的  $E(\text{Cu})$ ,  $E(\text{N})$ ,  $E(\text{TM})$  以及  $E(\text{TM}@\text{Cu}_{12}\text{N}_{12})$  分别表示 Cu 原子, N 原子, 过渡金属原子 TM 的能量以及  $\text{TM}@\text{Cu}_{12}\text{N}_{12}$  团簇的总能量; (2) 式中  $k, l$  分别表示 s, p, d 轨道;  $\omega_{i,k}^{(I)}$  ( $\omega_{i,l}^{(I)}$ ) 是指以原子 I 为中心, 在指定的原子球形半径内, 第  $i$  个 Kohn-Sham 轨道在 s, p, d 球形简谐波上的投影积分值 [21]. 从表 1 数据可知, 在众多团簇中, 作为目前公认的  $\text{Cu}_{13}$  的最稳定结构在此拥有 1.5 eV/atom 的最小平均结合能, 为所有团簇中的最小值; 此外, 我们针对团簇结构中不同原子间价电子所处的 s, p, d 轨道的杂化情况分别进行了 sp, sd 以及 pd 轨道的杂化指数计算, 并将计算结果进行汇总, 得出不同结构总的杂化指数  $H_{\text{tol}}$  [22]. 计算结果表明在  $\text{Cu}_{13}$  团簇表面覆盖 N 原子可显著提高

原子间轨道杂化程度, 并且随着中心原子的不断更替, 总的杂化指数 ( $H_{\text{tol}}$ ) 持续变化, 但数值总体均高于纯  $\text{Cu}_{13}$  团簇. 结合 Datta 等 [15] 的研究结果, 可以认为 N 原子的加入不仅使  $\text{Cu}_{13}$  团簇的结构改变, 而且使团簇稳定性明显提高.

而究其原因, 可归功于结构内部键种类的改变. 对纯  $\text{Cu}_{13}$  团簇而言, 原子间只成 Cu—Cu 键, 但在  $\text{TM}@\text{Cu}_{12}\text{N}_{12}$  (TM = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) 中, 除 Cu—Cu 键外, 加入了大量 Cu—N 键, 且部分 Cu—Cu 键被 TM—Cu 键所取代. 对比结构中不同种类键长随中心原子的改变而呈现出的变化趋势可以看出 Cu—N 键的产生是决定结构稳定性的主要原因. 如图 3(a) 所示, 团簇的总杂化指数与 Cu—N 键长呈完美负相关, 随着 Cu—N 键长的缩短, 杂化指数逐渐增高, 团簇稳定性增强. 我们以  $\text{Cu}_2$  和  $\text{CuN}$  二聚体的成键情况为例来说明这个问题. 图 3(b) 中分别给出了  $\text{Cu}_2$  和  $\text{CuN}$  二聚体的最高已占轨道 (HOMO) 和最低未占轨道 (LUMO) 图, 不难看出,  $\text{Cu}_2$  的 HOMO 和 LUMO 是分别由两个  $d_{z^2}$  和两个 s 原子轨道形成的反键轨道.  $\text{CuN}$  二聚体的 HOMO 轨道是由 N 原子的  $p_z$  和 Cu 原子的 s 轨道形成的  $\sigma$  成键轨道, LUMO 轨道为 N 原子的  $p_z$  和 Cu 原子的 s 轨道形成的  $\sigma$  反键轨道. 相比之下, 电子填入成键轨道会使结构具有更高的稳定性. 此外, 中心原子被不同的过渡金属取代, 部分 Cu—Cu 键被替换为 TM—Cu 键, 根据图 4 对于不同的二聚体结合能的计算结果可知, 图中列出的众多二聚体中, Cu—Cu 二聚体的稳定性最差, 用更稳定的 TM—Cu 键替换 Cu—Cu 键也可使结构的稳定性有所提高. 外部以 N 原子覆盖对结构进行整体加

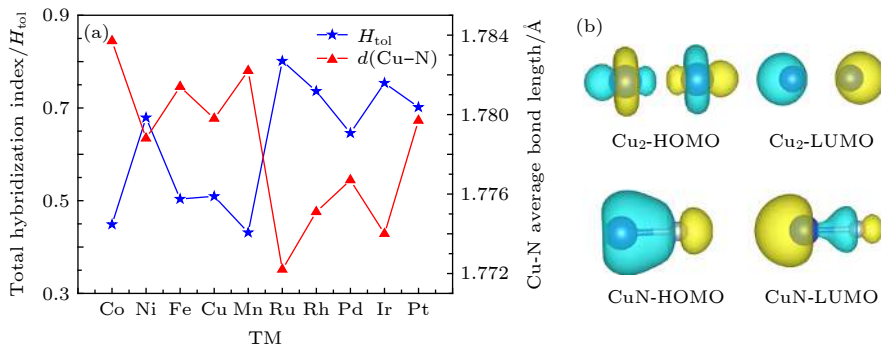


图 3 (a)  $\text{TM}@\text{Cu}_{12}\text{N}_{12}$  总杂化趋势与平均 Cu—N 键长的关系; (b)  $\text{Cu}_2$  和  $\text{CuN}$  二聚体 HOMO, LUMO 图

Fig. 3. (a) The relationship between total hybridization index of  $\text{TM}@\text{Cu}_{12}\text{N}_{12}$  and Cu—N average bond length in clusters; (b) the HOMO and LUMO of  $\text{Cu}_2$  and  $\text{CuN}$  dimers.

固, 内部替换部分不稳定键对结构的稳定性加以辅助, 有效地说明该类二十面体结构设计的合理性.

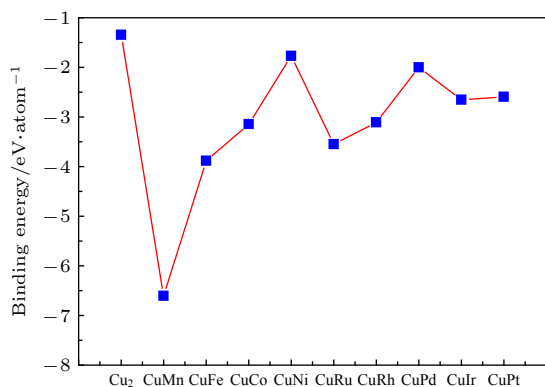


图 4 Cu-TM (TM = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) 二聚体平均结合能

Fig. 4. The average binding energy of Cu-TM (TM = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) dimers.

值得注意的是, 此类团簇的设计并不能为了调控其性质而随意改变内部掺杂原子的种类. 通过对团簇原子间距的进一步分析, 发现随着中心掺杂原子半径的逐渐增大, Cu 原子与中心原子的距离随之增大, 中间层的 Cu<sub>12</sub> 笼由于内部原子尺寸的增大而逐渐扩大, 导致 Cu—Cu 键被拉长 (图 5(a)); 同时, 经过测量最外层 N 原子与未成键 Cu 原子的距离 (图 5(b)), 可以看出 Cu 原子与 N 原子的间距要明显小于 N 原子与 N 原子的间距. 加之最外层 N 有较多的未配对电子, 极易与 Cu 原子成键, 进一步破坏人为设计的类二十面体笼状结构, 导致磁性猝灭. 这种现象在掺杂稀土原子时尤为明显, 对结构进行优化的结果显示类二十面体结构已经完全被破坏. 因此, 该类结构的设计并不适用于尺寸较大的原子掺杂.

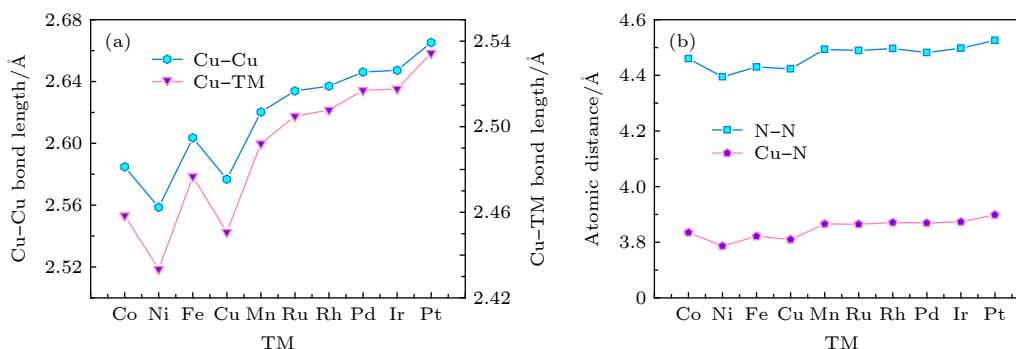


图 5 (a) Cu—Cu, Cu—TM(TM = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) 键长; (b) 结构表面 N—N, N—Cu 原子间距

Fig. 5. (a) Bond lengths of Cu—Cu, Cu—TM (TM = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt); (b) atomic distance of N—N, N—Cu on cluster surface.

### 3.2 TM@Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub>(TM = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) 团簇的自旋磁矩

通过对 Cu<sub>13</sub>N<sub>12</sub> 团簇的研究, Datta 等<sup>[15]</sup>指出, 相比于纯 Cu<sub>13</sub> 团簇 1μ<sub>B</sub> 的磁矩而言, 氮化后的 Cu<sub>13</sub>N<sub>12</sub> 磁矩可达 29μ<sub>B</sub>, 磁性显著提高. 究其原因, Cu<sub>13</sub> 表面的 N 原子 (平均局域磁矩可达 1.4μ<sub>B</sub>) 为团簇提供了主要磁矩; 与此同时, Cu 原子的部分电子转移至表面 N 原子, 原本排满的 d 轨道产生孤电子, 进而产生 0.25μ<sub>B</sub> 的平均原子磁矩; 此外, N 原子与 Cu 原子的磁矩呈铁磁性耦合, 致使团簇磁矩显著增大, 产生巨磁效应<sup>[15]</sup>. 而在本节中, 我们将结构中心 Cu 原子用 TM(Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) 原子替代, 对团簇磁性的调控进行进一步讨论.

图 6(a) 给出了 TM@Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub>(TM = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) 团簇的总磁矩. 不难发现, 当中心原子为 Mn, Fe, Co 时, 团簇的磁矩明显高于 Cu<sub>13</sub>N<sub>12</sub> 的 29μ<sub>B</sub>, 分别达到 35μ<sub>B</sub>, 32μ<sub>B</sub> 和 33μ<sub>B</sub>, 而替换为 Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt 时磁矩明显降低, 分别为 24μ<sub>B</sub>, 11μ<sub>B</sub>, 15μ<sub>B</sub>, 20μ<sub>B</sub>, 15μ<sub>B</sub> 和 22μ<sub>B</sub>, 但仍远高于 Cu<sub>13</sub> 团簇所拥有的磁矩值 1μ<sub>B</sub>. 通过分析结构自旋密度可知, N 原子间和 Cu 原子间的反铁磁耦合是造成部分团簇磁矩降低的最直接原因. 如图 7 所示, 与 Cu<sub>13</sub>N<sub>12</sub> 相同, TM@Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub>(TM = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) 团簇的磁矩主要还是来自于表面 N 原子, 对于具有较小磁矩的 TM@Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub>(TM = Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) 团簇而言, 其内部部分 N 原子之间和与之相连的 Cu 原子之间存在不同程度的反铁磁耦合现象, 致使团簇磁矩降低. 而这

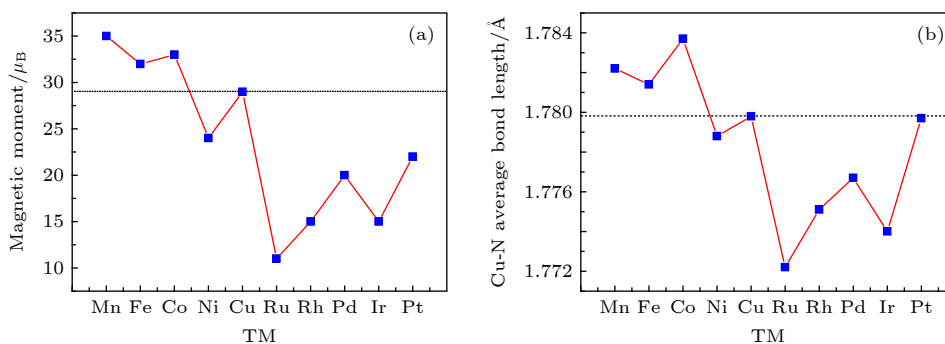


图 6 (a) TM@Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub> 团簇总磁矩; (b) 团簇内部 Cu-N 平均键长  
Fig. 6. Total magnetic moments (a) and average Cu-N bond lengths (b) of TM@Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub> clusters.

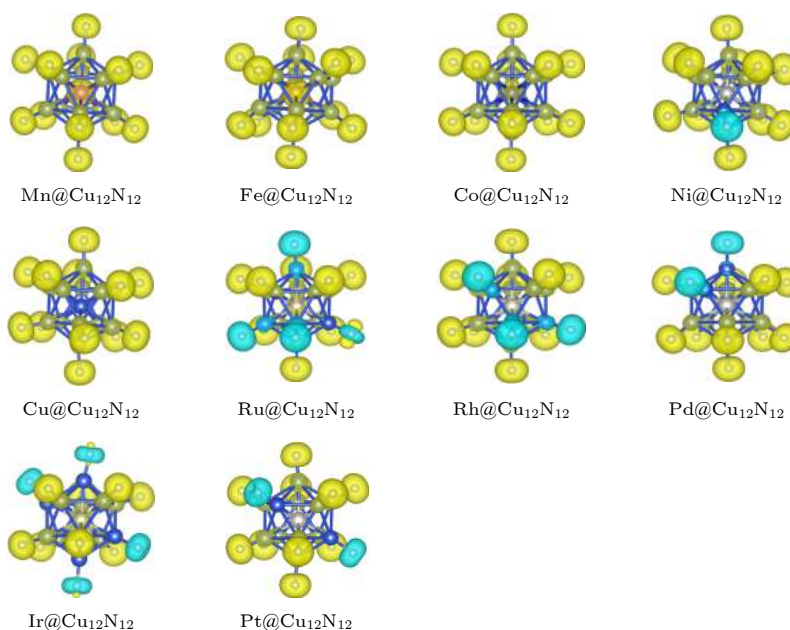


图 7 TM@Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub> 团簇自旋密度图 (isosurfaces level = 0.024)  
Fig. 7. The plot of spin density isosurfaces of TM@Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub> clusters (the isosurfaces level set as 0.024).

与团簇的结构,特别是 Cu-N 键的变化有密切关系.图 6(b) 给出了不同团簇的平均 Cu-N 键长,显然,与团簇的磁矩变化呈现明显正相关,且当 Cu-N 键长小于 1.78 Å(Cu<sub>13</sub>N<sub>12</sub> 团簇的平均 Cu-N 键长)时,团簇内部出现反铁磁态,进而影响团簇总体磁矩.具体到一个团簇中也是如此,反铁磁态总是出现在具有较小 Cu-N 键长的 Cu 原子和 N 原子上.而对于 Cu-N 键长与反铁磁之间的关系,还需进一步分析团簇内部的电子分布状态.

以结构优化后呈现不同磁性状态的 Ni@Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, Ru@Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub> 和 Rh@Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub> 团簇(从自旋密度图中可以看出分别具有 1 个,4 个和 3 个反铁磁态的 N 原子)为例对键长与反铁磁之间的关系加以说明.对于每一个团簇,中心 TM 原子

与中间层 4 个 Cu 原子和与 Cu 原子相连的 4 个 N 原子可形成一个 9 原子单元,在每个团簇中可得三个不同的 9 原子单元,即三个不同方位的电子局域函数(the electron localization function, ELF)切片,结果如图 8 所示.根据 ELF 定义可知,ELF 的数值一般分布在 0 和 1 之间,分别代表电子的完全离域(或者说此处无电子)和完全局域,数值为 0.5 则表示此处形成了类似于电子气的电子对分布(the electron-gas-like pair probabilities)<sup>[22-24]</sup>.如图,在较短的 Cu-N 键中,N 原子的一侧和 Cu, N 原子之间的电子密度可达到 1.00,表明此处电子的高度局域,这与其他 Cu-N 离子键上的电荷分布有明显差别.另外,由 Bader 电荷分析(表 2)可知,结构中 Cu 原子上部分电子会向 N 原子转移,

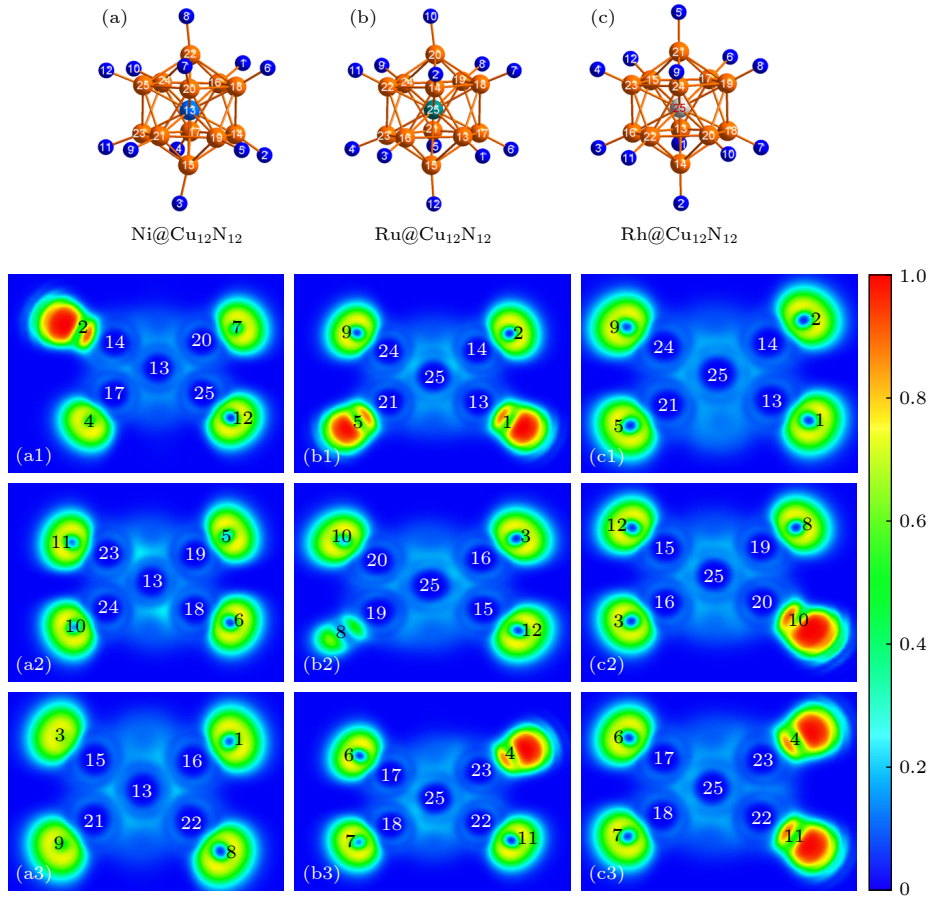


图 8 Ni@Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub>(a1)—(a3), Ru@Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub>(b1)—(b3) 及 Rh@Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub>(c1)—(c3) 团簇的结构和 ELF 图

Fig. 8. The plot of structures and ELF for Ni@Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub> (a1)–(a3), Ru@Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub> (b1)–(b3) and Rh@Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub> (c1)–(c3) clusters.

表 2 TM@Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub> 团簇的原子平均 Bader 电荷分布和原子平均局域磁矩

Table 2. The excess Bader charge and local magnetic moments of atoms in TM@Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub> clusters.

Clusters	Bader charge/e			Local magnetic moments/ $\mu_B$		
	TM	Cu	N	TM	Cu	N
Mn@Cu <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	0.29	0.25	-0.27	3.49	0.39	1.50
Fe@Cu <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	0.09	0.27	-0.28	2.73	0.31	1.44
Co@Cu <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	-0.15	0.29	-0.28	1.69	0.39	1.49
Ni@Cu <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	-0.33	0.31	-0.28	0.10	0.27	1.40
Cu <sub>13</sub> N <sub>12</sub>	-0.19	0.30	-0.28	0.05	0.29	1.43
Ru@Cu <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	-0.59	0.35	-0.30	0.29	0.27	1.33
Rh@Cu <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	-0.64	0.35	-0.30	0.09	0.31	1.42
Pd@Cu <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	-0.62	0.33	-0.28	0.03	0.29	1.41
Ir@Cu <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	-0.94	0.37	-0.29	0.14	0.30	1.34
Pt@Cu <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	-0.92	0.36	-0.29	0.10	0.31	1.41

对于 Ni@Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, Ru@Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub> 和 Rh@Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub> 团簇而言, 部分 Cu, N 原子之间表现明显的电子局域行为, 且这几个 Cu—N 键长较其他 Cu—N 键偏小, N 原子又具有较高的电负性, 致使电子对更倾向于靠近 N 原子一侧, 进而使 N 上本身的孤电子向 Cu—N 键的另一侧偏移, ELF 显现的更加局

域, 造成 N 上的电子分布明显不同于其他 N 原子, 导致自旋方向改变.

表 2 列出了各团簇中的原子平均 Bader 电荷分布. 很明显, 随着结构中心 TM 原子的电负性的逐渐增强, Cu 原子上电子的转出情况呈逐渐增多趋势. 一方面, 与之成键的 N 原子由于强电负性会

吸引部分 Cu 原子电荷转出;另一方面,除中心 TM 原子为 Mn, Fe 时会提供部分电荷至 Cu 或 N 原子外,其他 TM 原子的掺入都会不同程度地吸引 Cu 上电子转出.对于中间层 Cu 原子而言,内外双向的电荷转出可增加其 d 轨道上的单电子数量,进而产生微小磁矩;N 原子由于具有半满的 P 轨道填充 ( $2s^22p^3$ ),电荷的转进使得磁矩较孤立的 N 原子有所减小,但并不影响其对团簇总磁矩的贡献;最后,对于中心 TM 原子,电荷的转入对于后过渡金属而言会使其磁矩降低.因此造成团簇内部不同原子的磁矩随着不同 TM 的掺杂呈逐渐降低趋势.同时,可以注意到,随着 TM 原子电负性的增强,中间层的 Cu 原子的电荷转出量虽逐渐增大,但其磁矩却始终保持降低趋势.对此,我们进行了团簇的分波态密分析.如图 9 所示,根据不同团簇中 Cu 原子的 d 电子分布情况可知,以  $\text{Cu}_{13}\text{N}_{12}$  为界,中心原子为 Ru, Rh, Pd, Ir, Pt 时,随着电荷转出量的增大, Cu 原子 d 轨道电子密度降低,且自旋向下 d 电子的离域程度明显增大,能级劈裂减弱,导致 Cu 原子磁性不增反降.此外, TM 与 Cu 原子之间始终存在微弱的 d-d 轨道杂化.而在  $\text{TM} = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Ir}, \text{Pt}$  时, TM 原子存在不同程度的 d 电子离域,与 Cu 原子间的作用

增强,是导致部分 TM 原子几乎不提供磁矩的原因之一.

### 3.3 $\text{TM}@\text{Cu}_{12}\text{N}_{12}$ 团簇的轨道磁矩和 MAE

图 10(a) 给出了团簇  $\text{TM}@\text{Cu}_{12}\text{N}_{12}$  随着 TM 原子的更替,其轨道磁矩的变化情况.根据洪特规则可知,理论上当  $\text{TM} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Ir}$  时,由于原子本身具有较大的轨道角动量,可以诱导团簇产生可观的轨道磁矩.而实际情况表明只有在  $\text{TM} = \text{Co}, \text{Ru}, \text{Ir}$  时,团簇的轨道磁矩出现极大值.这与原子间的电荷转移有密不可分的关系.

根据轨道角动量的产生原理可知, d 轨道的空穴可以为电子提供移动空间,从而使电子在绕核运动中形成环电流,产生轨道磁矩<sup>[25]</sup>.而通过 Bader 电荷分析(表 2)可知,从 Co 原子开始,中心 TM 原子始终保持吸引中间层 Cu 原子电子的状态,且随着 TM 原子电负性的不断增大,吸引的电子数目呈逐渐增大的趋势, d 轨道空穴逐渐减少;相反,由于中间层 Cu 原子的电荷转出,使原先排满的 d 轨道出现空位,继而产生微弱的轨道磁矩.理论上团簇的轨道磁矩由中心 TM 原子和中间层 Cu 原子共同给出,但 TM 原子作为轨道磁矩的主要提供者,其轨道磁矩值的减小直接影响到团簇的

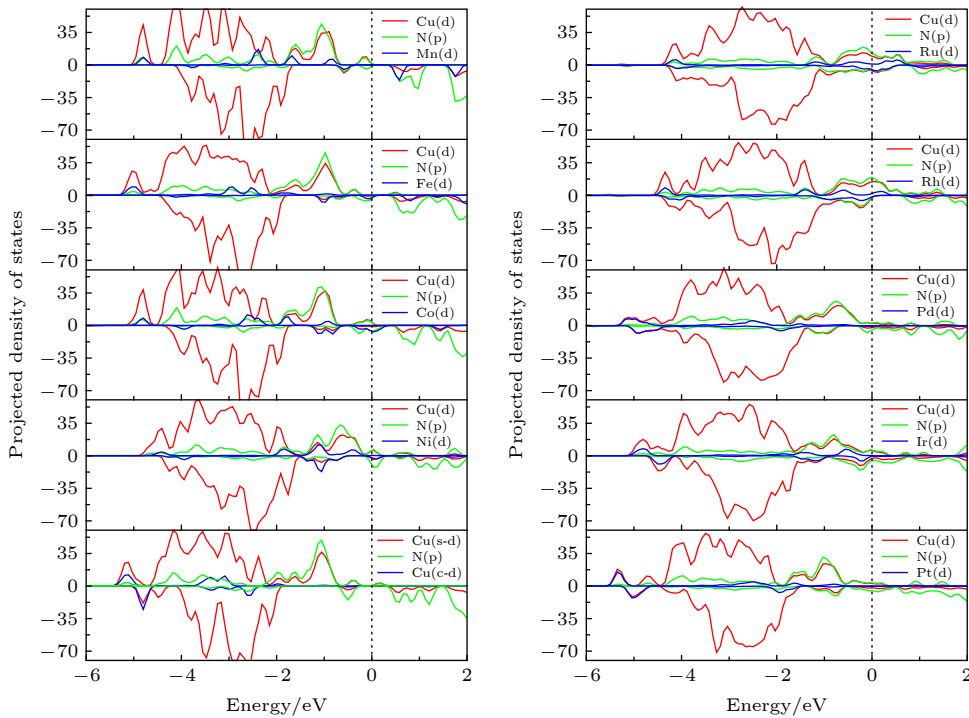


图 9  $\text{TM}@\text{Cu}_{12}\text{N}_{12}$  团簇分波态密度 (PDOS)

Fig. 9. The PDOS of  $\text{TM}@\text{Cu}_{12}\text{N}_{12}$  clusters.



总体轨道磁矩的降低; 同时又受到其固有轨道角动量的影响, 导致在  $TM = Co, Ru, Ir$  时出现极大值.

图 10(b) 给出了团簇  $TM@Cu_{12}N_{12}$  的 MAE 值, 通过不同原子的掺杂, 我们得到了具有较大 MAE 值的  $Rh@Cu_{12}N_{12}$  (15.34 meV/atom) 和  $Pt@Cu_{12}N_{12}$  (6.76 meV/atom) 团簇. 因此, 部分 4d, 5d 元素的掺杂确实可起到提高团簇 MAE 值的效果, 使团簇的磁稳定性增强.

为了进一步探究 MAE 大小的物理起源, 在这里我们将以  $Rh@Cu_{12}N_{12}$  (15.34 meV/atom),  $Pt@Cu_{12}N_{12}$  (6.76 meV/atom),  $Ni@Cu_{12}N_{12}$  (0.78 meV/atom) 三种团簇为例, 阐释其具有较大的 MAE 的原因. 首先基于二阶微扰理论 [26], MAE 这个值是来自于体系的 SOC 效应在垂直和平行于体系平面方向的能量差, 可以根据角动量算符  $L_z$  和  $L_x$  近似地计算:

$$MAE = (\xi)^2 \sum_{u, o, \alpha, \beta} (-1)^{1-\delta_{\alpha\beta}} \times \left[ \frac{|\langle u\alpha | L_z | o\beta \rangle|^2 - |\langle u\alpha | L_x | o\beta \rangle|^2}{\varepsilon_{u\alpha} - \varepsilon_{o\beta}} \right], \quad (4)$$

式中  $\varepsilon_{u, \alpha}$  ( $\varepsilon_{o, \beta}$ ) 是未占据的 (占据的) 自旋向上 (自

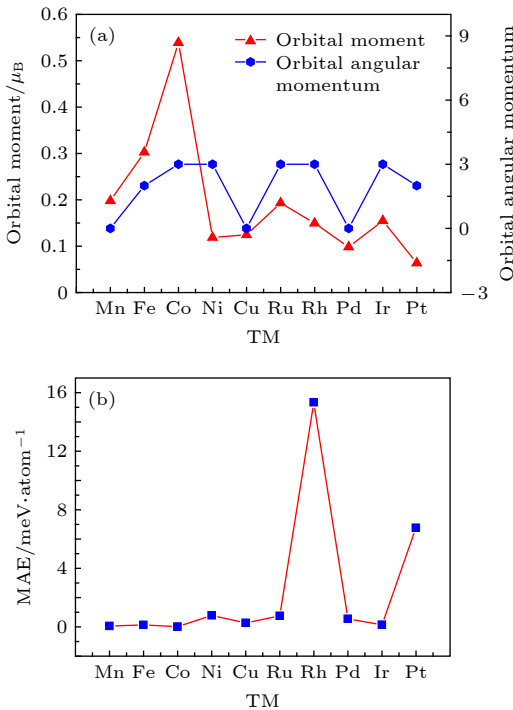


图 10  $TM@Cu_{12}N_{12}$  团簇固有轨道角动量和轨道磁矩 (a) 及每个团簇的 MAE (b)

Fig. 10. The orbital angular momentum, orbital moment (a) and MAE (b) of  $TM@Cu_{12}N_{12}$  clusters.

旋向下) 态的能级,  $\xi$  代表 SOC 的强度. 磁各向异性主要与过渡金属原子的 d 轨道分布有关, 费米附近的轨道分布对 MAE 的影响比较大. 因此为了进一步理解磁各向异性的起源, 在图 11 中我们分别呈现了  $Rh@Cu_{12}N_{12}$ (a),  $Pt@Cu_{12}N_{12}$ (b),  $Ni@Cu_{12}N_{12}$ (c) 三个体系中的 Ru, Pt, Ni 不同的

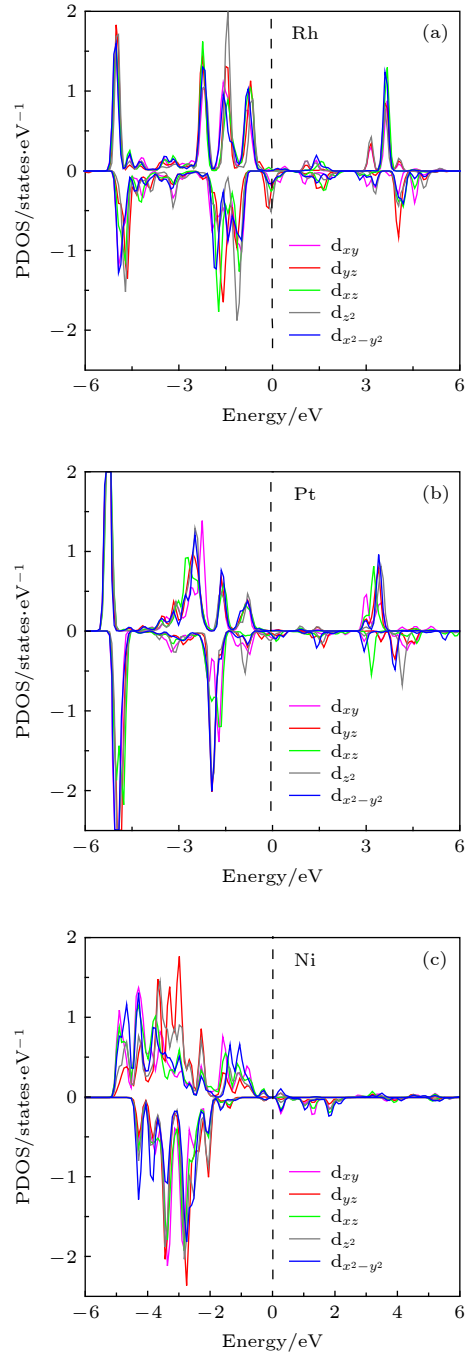


图 11  $TM@Cu_{12}N_{12}$  (TM = Rh, Pt, Ni) 团簇中原子的 d 轨道的分波态密度 (PDOS)

Fig. 11. PDOS of Rh (a), Pt (b), Ni (c) atoms in  $Rh@Cu_{12}N_{12}$ (a),  $Pt@Cu_{12}N_{12}$ (b),  $Ni@Cu_{12}N_{12}$ (c) clusters, respectively.

d 轨道的分波态密度 (PDOS). 如图 11(a) 所示, 可以看到在 Rh@Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub> 体系中, 在自旋向上通道中, 费米面附近 d 轨道的占据态主要分布在 -1.5—0 eV, d 轨道的未占据态主要分布在 3—4.5 eV, 并且它们的峰值都很大. 在此我们主要考虑相同自旋通道中自旋向上的情况. 根据 (4) 式, 可以确定自旋向上通道中 Rh 原子的  $\langle d_{yz}^o | \mathbf{L}_x | d_{x^2-y^2}^u \rangle$  和  $\langle d_{xz}^o | \mathbf{L}_x | d_{x^2-y^2}^u \rangle$  强的偶联作用为 Rh@Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub> 体系中大的 MAE 提供了主要贡献, 表现面内磁各向异性. 在图 11(b), Pt@Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub> 体系中, Pt 的 d 电子分布情况与 Rh 的相似, 体系的 MAE 主要来自于 Pt 原子的  $\langle d_{yz}^o | \mathbf{L}_x | d_{x^2-y^2}^u \rangle$ ,  $\langle d_{xz}^o | \mathbf{L}_x | d_{x^2-y^2}^u \rangle$  和  $\langle d_{z^2}^o | \mathbf{L}_x | d_{xz/yz}^u \rangle$  强的偶联作用. 但是 Pt 的态密度相对 Rh 的有所降低了, 因此相互偶联所用也比 Pt 的有所减小, 产生了小于 Rh 的 MAE 值, 同样表现面内磁各向异性. 另外, 在图 11(c), Ni@Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub> 体系中, 费米面以上 d 轨道的未占据态分布很少, 仅在费米面附近存在非常少量的占据, 相对于 Rh 和 Pt, 它的 d 轨道之间表现很弱的偶联作用, 最终产生了一个很小的 MAE 值. 类似的阐释也出现在 5d 过渡金属茂络合物和调控磁性二维材料的磁各向异性能工作中 [27,28].

## 4 结 论

基于密度泛函理论, 对 TM@Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub> (TM = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) 团簇磁性进行了系统的研究. 结果表明: 二十面体 Cu<sub>13</sub>N<sub>12</sub> 的中心原子被不同的 TM 原子替代后, 结构在保持二十面体的情况下, 存在一定微小形变, 其稳定性显著增强; 在 Cu<sub>13</sub>N<sub>12</sub> 团簇的基础上, 将中心原子替换为 Mn, Fe, Co 原子可有效提高其自旋磁矩, 产生巨磁效应; 同时, 4d 和 5d 原子的掺入虽然没有达到团簇轨道磁矩增大的效果, 但在 Rh@Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub> (15.34 meV/atom) 和 Pt@Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub> (6.76 meV/atom) 中发现的较大的磁各向异性能 (MAE), 表明部分 4d 和 5d 原子的掺杂确实可提高团簇的磁稳定性.

## 参考文献

[1] Ohno H 1998 *Science* **281** 951

[2] Wang K, Xie Q, Fan M H 2017 *J. Magn. Mater. Devices* **48** 58 (in Chinese) [王凯, 谢泉, 范梦慧 2017 *磁性材料及器件* **48** 58]

[3] Baik J M, Jang H W, Kim J K, Lee J L 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 583

[4] Dhar S, Brandt O, Trampert A, Däweritz L, Friedland K J, Ploog K H, Keller J, Beschoten B, Güntherodt G 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 2077

[5] Polyakov A Y, Smirnov N B, Govorkov A V, Pashkova N V, Shlensky A A, Pearton S J, Overberg M E, Abernathy C R, Zavada J M, Wilson R G 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 5388

[6] Liu H X, Wu S Y, Singh R K, Gu L, Smith D J, Newman N, Dilley N R, Montes L, Simmonds M B 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4076

[7] Cui X Y, Medvedeva J E, Delley B, Freeman A J, Newman N, Stampfl C 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 256404

[8] Buchholz D B, Chang R P H, Song J Y, Ketterson J B 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 082504

[9] Lee J H, Choi I H, Shin S, Lee S, Lee J, Whang C, Lee S C, Lee K R, Baek J H, Chae K H, Song J 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 032504

[10] Seong H K, Kim J Y, Kim J J, Lee S C, Kim S R, Kim U, Park T E, Choi H J 2007 *Nano Lett.* **7** 3366

[11] Wu R Q, Peng G W, Liu L, Feng Y P, Huang Z G, Wu Q Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 062505

[12] Ling W, Dong D, Shi-Jian W, Zheng-Quan Z 2015 *J. Phys. Chem. Solids* **76** 10

[13] Yuan J, Yang B, Li G, Si Y, Wang S, Zhang S, Chen H 2015 *Comput. Mater. Sci.* **102** 213

[14] Chaves A S, Rondina G G, Piotrowski M J, Da Silva J L F 2015 *Comput. Mater. Sci.* **98** 278

[15] Datta S, Banerjee R, Mookerjee A 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 024309

[16] Yin M, Bai X, Lü J, Wu H S 2019 *J. Magn. Magn. Mater.* **481** 203

[17] Yuan H K, Chen H, Kuang A L, Tian C L, Wang J Z 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 034314

[18] Bai X, Lü J, Zhang F Q, Jia J F, Wu H S 2018 *J. Magn. Magn. Mater.* **451** 360

[19] Piotrowski M J, Piquini P, Da Silva J L F 2010 *Phys. Rev. B* **81** 155446

[20] Chaves A S, Rondina G G, Piotrowski M J, Tereshchuk P, Da Silva J L 2014 *J. Phys. Chem. A* **118** 10813

[21] Hakkinen H, Moseler M, Landman U 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 033401

[22] Datta S, Saha-Dasgupta T 2013 *J. Phys.: Condens. Matter* **25** 225302

[23] Becke A D, Edgecombe K E 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 5397

[24] Zhang S, Wang Q, Kawazoe Y, Jena P 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 18216

[25] Jin A D, Liu S W, Wu Y 1999 *Concise Course on Advanced Inorganic Chemistry* (Nanjing: Nanjing Normal University Press) p305 (in Chinese) [金安定, 刘淑薇, 吴勇 1999 高等无机化学简明教程(南京: 南京师范大学出版社)第305页]

[26] Wang D S, Wu R, Freeman A J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 14932

[27] Wang P, Jiang X, Hu J, Huang X M, Zhao J J, Ahuja R 2017 *J. Phys.: Condens. Matter* **29** 435802

[28] Hu J, Wang P, Zhao J J, Wu R Q 2018 *Advances in Physics: X* **3** 1432415

# First-principles study of magnetism of TM@Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanoclusters\*

Yin Min Zhang Min Lü Jin<sup>†</sup> Wu Hai-Shun

(The School of Chemical and Material Science, Key Laboratory of Magnetic Molecules, Magnetic Information Materials Ministry of Education, Shanxi Normal University, Linfen 041004, China)

( Received 15 May 2019; revised manuscript received 15 August 2019 )

## Abstract

The stability of structure, spin, orbital magnetic moment and magnetic anisotropy energy of TM@Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub> (TM = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) are systematically investigated within the framework of the generalized gradient approximation with on-site coulomb repulsion density-functional theory (DFT-GGA+*U*). In the orbital moment and magnetic anisotropy energy (MAE) computation procedure, the spin-orbit coupling is considered and implemented. In this article, we mainly focus on the structure stability and tunable magnetism of the TM atom (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) substituting the centre atom of icosahedron (ICO) Cu<sub>13</sub>N<sub>12</sub> cluster, finally disclose the physics origin of the structure stability, change magnetism and larger MAE. The results show that the different TM atom doping makes the ICO structure of Cu<sub>13</sub>N<sub>12</sub> cluster appears a tiny deformation. The stabilities of the clusters are evidently enhanced due to the formation of Cu–N and Cu–TM bond. In addition, the N-capped clusters more prefer to present a larger magnetic moment than the pure Cu<sub>13</sub> one. The magnetic environment of clusters is improved to varying degrees by doping different TM (TM = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) atoms, which endows TM@Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub> clusters with various magnetic properties. For instance, the doping of 3d atoms further enhances the spin magnetic moment of the clusters, the Mn, Fe and Co atoms replacing the centre atom of the ICO Cu<sub>13</sub>N<sub>12</sub> generate 35, 32 and 33 giant moments, respectively. In light of the doping of 4d, 5d transition metal atoms, the orbital moments of the TM@Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub> clusters do not increase evidently, but the MAE remarkably strengthens for the doping of Rh and Pt atoms, the MAE values reach to 15.34 meV/atom and 6.76 meV/atom for Rh@Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub> and Pt@Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, respectively. The tunable magnetism of TM@Cu<sub>12</sub>N<sub>12</sub> cluster provides promising applications in spintronics.

**Keywords:** density functional theory, geometries, magnetism, magnetic anisotropy energy

**PACS:** 31.15.E–, 36.40.Mr, 36.40.Cg, 75.30.Gw

**DOI:** 10.7498/aps.68.20190737

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21301112) and the Ph. D. Program Foundation of Ministry of China (Grant No. 20131404120001).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: lvjin\_sxnu@163.com