

Магнитные свойства тримеров тяжелых p -элементов IV–VI групп

С. Д. Борисова^{+*1)}, Г. Г. Русина^{+*}, С. В. Еремеев^{+*}, Е. В. Чулков[×]

⁺ Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН, 634055 Томск, Россия

^{*} Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия

[×] Departamento de Física de Materiales and CFM, Centro Mixto CSIC-UPV/EHU, Apdo. 1072, 20080 San Sebastián, Spain

Поступила в редакцию 30 апреля 2019 г.

После переработки 27 июня 2019 г.

Принята к публикации 28 июня 2019 г.

Изучены магнитные свойства одно- и многокомпонентных тримеров тяжелых p -элементов IV–VI групп (Pb, Bi, Te) с выраженным релятивистским эффектом, а также их анионов и катионов. С использованием формализма теории функционала плотности рассчитаны спиновые и орбитальные магнитные моменты для рассматриваемых кластеров. Для большинства кластеров обнаружены ненулевые магнитные моменты. Для таких кластеров показано существенное влияние спин-орбитального взаимодействия на величину спинового магнитного момента. Для всех нейтральных и заряженных тримеров рассчитана энергия магнитной анизотропии и определено направление оси легкой магнетизации.

DOI: 10.1134/S0370274X19150104

Интерес к малым магнитным кластерам обусловлен стремлением создать наномасштабные устройства для хранения информации и использования их в спинтронике. Магнетизм в небольших кластерах $3(4,5)d$ -элементов широко изучался в последнее время как экспериментально, так и теоретически [1–4]. Для данных кластеров, где орбитальный момент растет от $3d$ к $5d$, было показано, что спин-орбитальное взаимодействие может оказывать заметное влияние на их магнитные свойства, приводя как к уменьшению так и увеличению полного магнитного момента за счет коллинеарности/антиколлинеарности спинового и орбитального моментов [2–4]. С другой стороны, наибольшее влияние спин-орбитальное взаимодействие оказывает на свойства тяжелых p -элементов IV, V и VI групп [5]. Оно играет чрезвычайно важную роль в зонной структуре материалов, состоящих из данных элементов, приводя к возникновению фазы топологического изолятора в соединениях Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , и Sb_2Te_3 [6, 7] и в более сложных тройных соединениях на основе элементов IV–VI групп [8, 9], а также к гигантскому Рашбовскому расщеплению объемных и поверхностных состояний, например в BiTeI и родственных соединениях [10, 11]. Как показали недавние исследования нейтральных димеров атомов IV–VI групп [12], спин-орбитальное взаимодействие может приводить к появлению в данных кластерах значительного орбитального магнит-

ного момента, который может достигать значений, лишь в два раза меньших значений спинового магнитного момента.

Целью настоящей работы является исследование влияния спин-орбитального взаимодействия на формирование магнитных характеристик одно- и многокомпонентных тримеров тяжелых p -элементов IV, V и VI групп (Pb, Bi и Te), а также их анионов и катионов. Расчеты проводились в рамках формализма теории функционала плотности, с использованием программного кода VASP [13]. Для описания электрон-ионного взаимодействия использовался метод проекционных присоединенных волн. Обменно-корреляционное взаимодействие описывалось в рамках обобщенного градиентного приближения с обменно-корреляционным функционалом PW91 [14]. Спин-орбитальное взаимодействие (*spin-orbit coupling* – SOC) учитывалось по методу второй вариации.

Для моделирования свободного тримера использовалась модель, в которой тример помещен в кубическую ячейку с размерами сторон $\sim 15 \text{ \AA}$, позволяющими исключить взаимодействие между тримерами. Энергия магнитной анизотропии (ЭМА) определялась как разница полных энергий между направлениями магнетизации перпендикулярно плоскости тримера и параллельно ей. Орбитальный магнитный момент вычислялся напрямую из волновых функций как значения компонент оператора углового момента вдоль направления магнетизации. Локальный спино-

¹⁾e-mail: svbor@ispms.tsc.ru

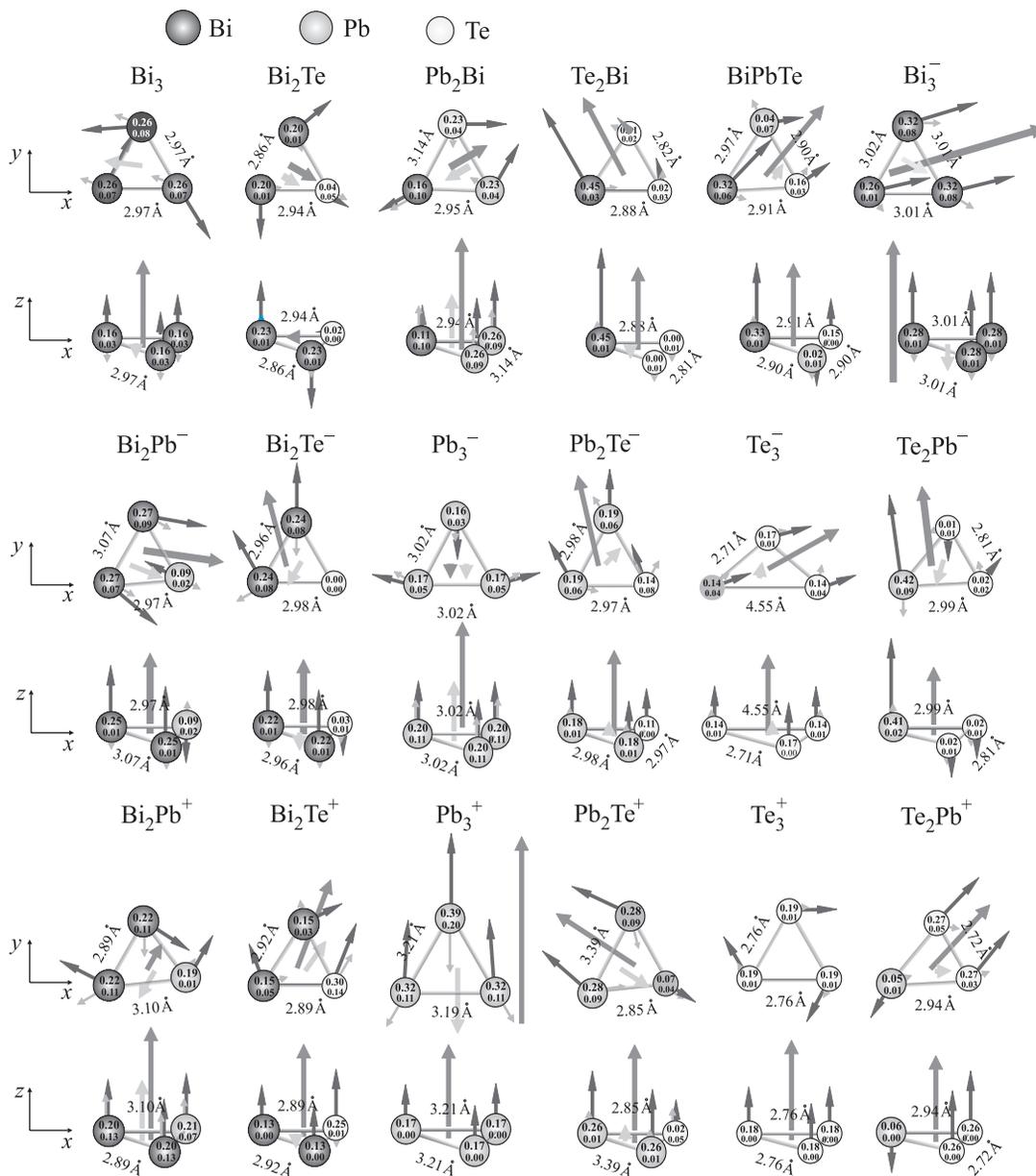


Рис. 1. (Цветной онлайн) Структура и локальные спиновые (верхнее значение) и орбитальные (нижнее значение) моменты в μ_B для многокомпонентных кластеров, сформированных из элементов Pb, Bi и Te, обладающих существенным магнитным моментом для оси магнетизации в плоскости треугольника и перпендикулярно ей. Спиновые и орбитальные атомные моменты представлены красными и синими стрелками. Розовые и голубые стрелки соответствуют суммарным спиновому и орбитальному моментам кластера соответственно

вый момент (ЛСМ) и локальный орбитальный момент (ЛОМ) на атомах определялись внутри сферы Вигнера–Зейтца.

Спин-поляризованный расчет без учета спин-орбитального взаимодействия (*without spin-orbit coupling* – wSOC) показал, что основным структурным состоянием для нейтральных тримеров Bi_3 и Pb_3 является равнобедренный треугольник (C_{2v}). Полученные для Bi_3 и Pb_3 значения длин сторон

и вершинного угла хорошо согласуются с данными предыдущих *ab initio* расчетов [15, 16]. Для Te_3 наиболее стабильной структурой является равносторонний треугольник (D_{3h}). Для заряженных кластеров Bi_3 симметрия повышается до D_{3h} , а для Te_3 понижается до C_{2v} , тогда как симметрия Pb_3 не изменяется, что также хорошо согласуется с расчетами [15, 17, 18]. Для равновесной структуры двухкомпонентных нейтральных и заряженных три-

Таблица 1. Спиновый момент кластера μ_S^{wSOC} , рассчитанный без учета SOC и $|\mu_S^{SOC}|$ с учетом SOC, абсолютные величины спинового момента $|\mu_S|$, орбитального момента $|\mu_L|$ и полного магнитного момента $|\mu_J|$, в μ_B , для параллельного и перпендикулярного направления магнетизации; энергия магнитной анизотропии ($\text{ЭМА} = E_{\perp} - E_{\parallel}$), в мэВ

Тример	μ_S^{wSOC}	$ \mu_S^{SOC} $ параллельно плоскости (\parallel)				$ \mu_S^{SOC} $ перпендикулярно плоскости (\perp)				ЭМА
		$ \mu_S $	$ \mu_L $	$ \mu_J $	$ \mu_S $	$ \mu_L $	$ \mu_J $			
Bi ₃	1	0.01	0.00	0.21	0.21	0.83	0.47	0.08	0.39	20.00
Bi ₂ Pb	0	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.00
Bi ₂ Te	0	0.31	0.17	0.06	0.23	0.04	0.01	0.00	0.01	-1.30
Pb ₃	0	0.04	0.02	0.00	0.02	0.04	0.02	0.00	0.02	0.00
Pb ₂ Bi	1	0.38	0.24	0.15	0.08	0.97	0.62	0.29	0.91	3.10
Pb ₂ Te	0	0.02	0.01	0.00	0.01	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00
Te ₃	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Te ₂ Bi	1	0.82	0.48	0.01	0.49	0.77	0.45	0.01	0.44	-3.02
Te ₂ Pb	0	0.02	0.01	0.00	0.01	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00
BiPbTe	1	0.93	0.50	0.08	0.58	0.85	0.46	0.00	0.45	-4.40
Bi ₃ ⁻	2	1.74	0.90	0.16	1.05	1.66	0.85	0.03	0.82	43.20
Bi ₂ Pb ⁻	1	0.87	0.44	0.19	0.63	0.81	0.41	0.01	0.40	-1.30
Bi ₂ Te ⁻	1	0.82	0.43	0.15	0.35	0.78	0.41	0.04	0.38	-1.04
Pb ₃ ⁻	1	0.06	0.02	0.04	0.07	1.01	0.59	0.33	0.92	2.30
Pb ₂ Bi ⁻	0	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00
Pb ₂ Te ⁻	1	1.05	0.51	0.12	0.60	0.97	0.47	0.01	0.48	-0.70
Te ₃ ⁻	1	0.94	0.45	0.09	0.52	0.91	0.44	0.02	0.46	-0.74
Te ₂ Bi ⁻	0	0.02	0.01	0.00	0.01	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00
Te ₂ Pb ⁻	1	0.86	0.42	0.07	0.35	0.77	0.37	0.00	0.37	-1.97
BiPbTe ⁻	0	0.02	0.01	0.00	0.01	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00
Bi ₃ ⁺	0	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.00
Bi ₂ Pb ⁺	1	0.25	0.16	0.17	0.01	0.92	0.62	0.34	0.96	4.05
Bi ₂ Te ⁺	1	0.94	0.52	0.20	0.71	0.91	0.51	0.01	0.50	-0.60
Pb ₃ ⁺	1	1.72	1.03	0.36	0.67	0.94	0.52	0.01	0.52	16.20
Pb ₂ Bi ⁺	0	0.03	0.02	0.00	0.02	0.03	0.02	0.00	0.02	0.00
Pb ₂ Te ⁺	1	0.76	0.49	0.18	0.31	0.86	0.54	0.06	0.60	2.60
Te ₃ ⁺	1	0.06	0.01	0.00	0.01	1.06	0.55	0.01	0.56	-0.03
Te ₂ Bi ⁺	0	0.02	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00
Te ₂ Pb ⁺	1	0.96	0.48	0.09	0.55	0.95	0.47	0.01	0.48	-0.85
BiPbTe ⁺	0	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00

меров, образованных из рассматриваемых элементов характерна симметрия C_{2v} . Трехкомпонентный кластер BiPbTe, а также его анион и катион имеют форму неправильного треугольника и обладают лишь поворотной осью симметрии C_1 .

При учете SOC для однокомпонентных кластеров Bi₃, Pb₃, Bi₃⁻, Pb₃⁻, Bi₃⁺, Pb₃⁺ и Te₃⁺ наиболее стабильной структурой является равносторонний треугольник. Для нейтрального Te₃ SOC практически не приводит к изменению геометрии кластера. Однако для Te₃⁻ влияние SOC сказывается на значительном увеличении вершинного угла. Такое изменение симметрии тримера обусловлено максимальной локализацией электронной плотности добавленного электрона на атомах, лежащих в основании тримера. Для всех многокомпонентных нейтральных и заряженных кластеров учет спин-орбитального вза-

имодействия не приводит к изменению их симметрии. Полученная геометрия нейтральных кластеров хорошо согласуется с данными DFT расчетов [19–22]. Равновесные структуры кластеров показаны на рис. 1.

В таблице 1 приведены магнитные характеристики всех рассмотренных в работе тримеров. Рассчитанные спиновые магнитные моменты μ_S^{wSOC} без учета спин-орбитального взаимодействия рассмотренных нейтральных кластеров, их анионов и катионов представляют собой целочисленные значения, равные $1\mu_B$ (основное состояние дублетное) или $0\mu_B$ (основное состояние синглетное) для нечетного или четного числа электронов соответственно. Исключением является тример Bi₃⁻ у которого при четном числе электронов $\mu_S^{wSOC} = 2\mu_B$ (основное состояние триплетное). Из таблицы 1 видно, что учет SOC

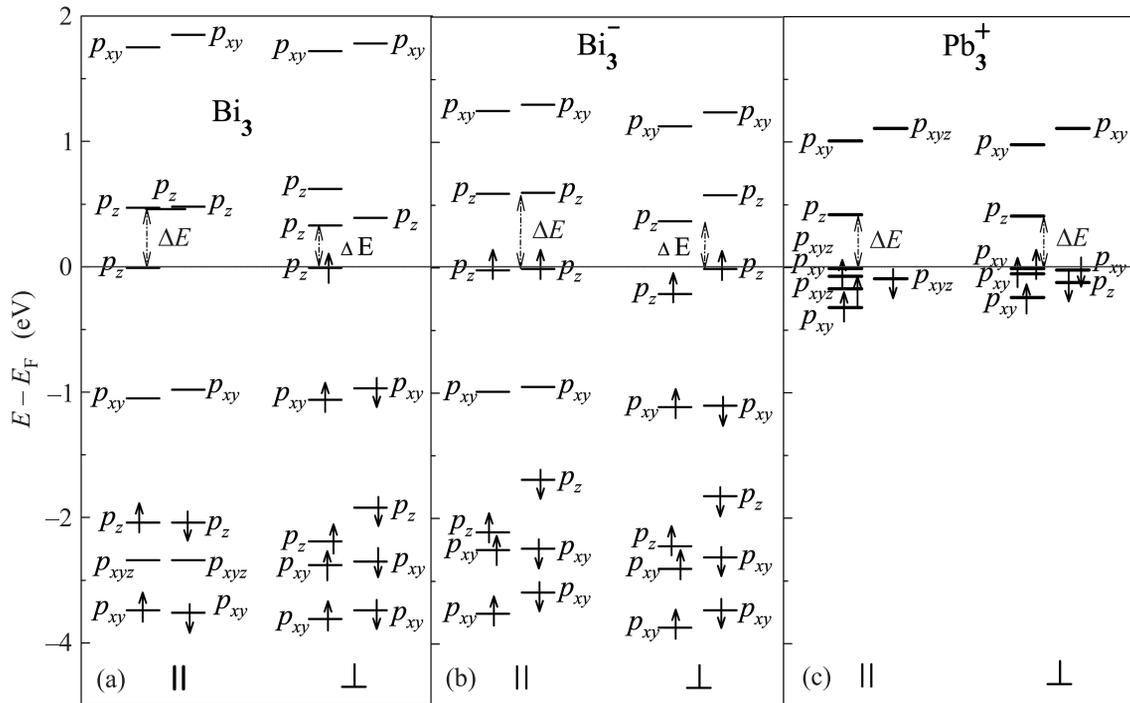


Рис. 3. (Цветной онлайн) Положение p -орбиталей и их заселенность для параллельной и перпендикулярной оси магнетизации: (а) – тример Bi_3 , (б) – тример Bi_3^- , (с) – тример Pb_3^+ . ΔE – ширина НОМО-LUMO щели. Стрелками показаны спиновые моменты

ной оси эти уровни расщепляются и ΔE уменьшается на 0.22 эВ. Таким образом, в тримерах Bi_3 и Bi_3^- большие значения ЭМА сопровождаются существенным различием ΔE для параллельной и перпендикулярной оси магнетизации. Для положительно заряженного тримера Bi_3^+ основное состояние синглетное, SOC приводит к появлению незначительных спинового и орбитального магнитных моментов порядка $0.02 \mu_B$.

Нейтральные тримеры Pb_3 и Te_3 , в отличие от Bi_3 , в основном состоянии являются синглетными. SOC приводит к появлению небольших спиновых магнитных моментов для Pb_3 (табл. 1). Добавление или удаление одного электрона в данных тримерах меняет четное число электронов на нечетное. SOC для Pb_3^- , так же как для нейтрального Bi_3 , приводит к сильной анизотропии спиновых и орбитальных магнитных моментов. Из рисунка 1 видно, что для параллельной оси магнетизации, так же как в Bi_3 , ЛСМ повернуты относительно друг друга на угол, близкий к 120° . Величина неколлинеарности $\Delta\mu_S$ значительна, см. рис. 2, и $|\mu_S|$ практически нулевой. Противоположная картина наблюдается в Pb_3^- для перпендикулярной оси магнетизации. Все ЛСМ и ЛОМ коллинеарны, что существенно увеличивает полный магнитный момент. Для Pb_3^- лег-

кой осью магнетизации также является параллельная ось с ЭМА, равной 2.3 мЭВ. Анализ энергетических уровней показал, что ΔE для параллельной оси магнетизации лишь на 0.01 эВ превышает ΔE для перпендикулярной оси. SOC в тримере Pb_3^+ также приводит к сильной анизотропии магнитных моментов. Для параллельной оси магнетизации наблюдается возрастание значений ЛСМ, коллинеарность которых значительно увеличивает $|\mu_S|$. ЛОМ также параллельны и существенны по величине. Противоположная направленность спинового и орбитального моментов уменьшает полный магнитный момент, но его величина остается большой, так как значения этих моментов существенно отличаются. Тогда как для перпендикулярной оси магнетизации в Pb_3^+ ЛСМ параллельны и вносят основной вклад в полный магнитный момент кластера. ЭМА для Pb_3^+ равна 16.2 мЭВ и легкая ось магнетизации параллельна плоскости тримера. Для параллельной оси магнетизации влияние SOC приводит к изменению основного магнитного состояния из дублетного в квартетное. Из рис. 3с, где для Pb_3^+ показаны энергетические уровни и их заселенность, видно, что занятые p -уровни близки. Разность между нижним и верхним уровнем составляет всего ~ 0.3 эВ. Один из трех неспаренных электронов находится на более низком

уровне энергии, что может привести к понижению общей энергии кластера и увеличению ЭМА. В отличие от нейтральных и заряженных кластеров Bi_3 и Pb_3 , в которых ЭМА положительна, в заряженных кластерах Te_3 ЭМА отрицательна и незначительна по величине. В Te_3^- ЛСМ практически параллельны и дают основной вклад в полный магнитный момент. Спиновые магнитные моменты в Te_3^+ (рис. 1) ведут себя как в тримерах Bi_3 и Pb_3^- , однако легкой осью магнетизации является перпендикулярная ось.

Для многокомпонентных кластеров с нечетным числом электронов, табл. 1, также характерно наличие анизотропии магнитных моментов, что в основном определяется величиной их неколлинеарности. Из рисунка 2 видно, что тример Bi_2Te с перпендикулярной легкой осью магнетизации обладает значительной величиной неколлинеарности $\Delta\mu_S$ за счет антипараллельных ЛСМ на атомах Bi (рис. 1). Тримеры Pb_2Bi и Bi_2Pb^+ с параллельной легкой осью магнетизации демонстрируют высокую величину неколлинеарности для ЛСМ и ЛОМ и вследствие антипараллельности спиновых и орбитальных моментов величина неколлинеарности $\Delta\mu_J$ для данных кластеров также высока, что приводит к почти нулевому полному магнитному моменту кластера. С другой стороны, большая величина неколлинеарности полного момента в Pb_2Te^+ , определяющаяся антипараллельностью спинового и орбитального моментов кластера, сопровождается небольшой величиной неколлинеарности ЛСМ. В результате данный кластер обладает значительным полным магнитным моментом. ЭМА для многокомпонентных кластеров в целом незначительна. Наибольшие значения -4.4 и 4.05 мэВ найдены для трехкомпонентного кластера BiPbTe и Bi_2Pb^+ (см. табл. 1).

Анализ влияния добавления электрона на величину полного магнитного момента тримеров показал, что для кластеров Bi_3^- , Te_3^- , Bi_2Pb^- , Bi_2Te^- , Pb_2Te^- , Te_2Pb^- полный магнитный момент существенно увеличивается. Исключение представляют кластеры Te_2Bi^- и Pb_2Bi^- , для которых наблюдается понижение полного магнитного момента практически до нулевого значения. Для кластеров Bi_2Te^+ , Pb_3^+ , Pb_2Te^+ , Te_3^+ , и Te_2Pb^+ полный магнитный момент также существенно увеличивается, а у кластеров Bi_3^+ , Pb_2Bi^+ , Te_2Bi^+ наблюдается значительное уменьшение (вплоть до нулевых значений). У трехкомпонентного кластера BiPbTe полный магнитный момент равен $0.45 \mu_B$. Добавление или удаление одного электрона уменьшает его полный магнитный момент практически до нуля. Отметим, что для рассмотренных кластеров, так же как для малых клас-

теров $3(4,5)d$ -элементов [2, 3], не наблюдается прямой корреляции между ЭМА и величиной анизотропии орбитального магнитного момента. Однако для кластеров Bi_3 , Bi_3^- и Pb_3^+ большие значения ЭМА сопровождаются большими величинами анизотропии орбитального магнитного момента.

Таким образом, мы проанализировали поведение спиновых и орбитальных моментов, их направление и величину, определили легкую ось магнетизации в кластерах тяжелых элементов с сильным спин-орбитальным взаимодействием. Характерной чертой рассмотренных кластеров является наличие анизотропии магнитных моментов, что обусловлено неколлинеарностью не только между локальными спиновыми моментами и между локальными орбитальными моментами, но и между суммарными спиновыми и орбитальными моментами кластера. Наибольшее влияние SOC оказывает на кластеры с параллельной осью магнетизации, так для тримеров Bi_3 , Pb_3^+ и Te_3^+ спиновый магнитный момент становится практически нулевым. Для Pb_3^+ с параллельной легкой осью магнетизации SOC приводит к изменению мультиплетности (из дублетного состояния в кваттетное). Энергия магнитной анизотропии имеет существенную величину для кластеров Bi_3 , Bi_3^- и Pb_3^+ .

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2019–2021, направление исследований III.23.2.9 и при поддержке программы Фонда имени академика Д. И. Менделеева Томского государственного университета (проект 8.1.01.2018).

1. I. M. L. Billas, A. Châtelain, and W. A. de Heer, *Science* **256**, 1682 (1994).
2. P. Błoński and J. Hafner, *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 136001 (2011).
3. X. Liang, X. Wu, X. Huang, Y. Su, J. Hu, and J. Zhao, *J. Clust. Sci.* **27**, 935 (2016).
4. H. K. Yuan, H. Chen, A. L. Kuang, B. Wu, and J. Z. Wang, *J. Phys. Chem. A* **116**, 11673 (2012).
5. P. Pyukkeo, *Chem. Rev.* **112**, 371 (2012).
6. Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh, L. Wray, A. Pal, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, *Nature Phys.* **5**, 398 (2009).
7. С. В. Еремеев, Ю. М. Коротеев, Е. В. Чулков, *Письма в ЖЭТФ* **91**, 419 (2010).
8. Т. В. Меньщикова, С. В. Еремеев, Ю. М. Коротеев, В. М. Кузнецов, Е. В. Чулков, *Письма в ЖЭТФ* **93**, 18 (2011).
9. T. V. Menshchikova, M. M. Otrokov, S. S. Tsirkin, D. A. Samorokov, V. V. Bebneva, A. Ernst, V. M. Kuznetsov, and E. V. Chulkov, *Nano Letters*. **13**, 6064 (2013).

10. С. В. Еремеев, И. А. Нечаев, Е. В. Чулков, Письма в ЖЭТФ **96**, 484 (2012).
11. Н. Мааб, Н. Bentmann, С. Seibel, С. Tusche, S. V. Eremeev, T. R. F. Peixoto, O. E. Tereshchenko, K. A. Kokh, E. V. Chulkov, J. Kirschner, and F. Reinert, Nature Commun. **7**, 11621 (2016).
12. С. Д. Борисова, Г. Г. Русина, С. В. Еремеев, Е. В. Чулков, Письма в ЖЭТФ **103**, 533 (2016).
13. G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1998).
14. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).
15. L. Gao, P. Li, H. Lu, S. F. Li, and Z. X. Guo, Chem. Phys. **128**, 194304 (2008).
16. B. Wang, J. Zhao, X. Chen, D. Shi, and G. Wang, Phys. Rev. A **71**, 033201 (2005).
17. C. Rajesh and C. Majumder, J. Chem. Phys. **126**, 244704 (2007).
18. H. K. Yuan, H. Chen, A. L. Kuang, Y. Miao, and Z. H. Xiong, J. Chem. Phys. **128**, 094305 (2008).
19. X. P. Li, W. C. Lu, Q. J. Zang, G. J. Chen, C. Z. Wang, and K. M. Ho, J. Phys. Chem. **113**, 6217 (2009).
20. J. Akola, N. Atodiresei, J. Kalikka, J. Larrucea, and R. O. Jones, J. Chem. Phys. **141**, 194503 (2014).
21. B. C. Pan, Phys. Rev. B **65**, 085407 (2002).
22. С. Д. Борисова, Г. Г. Русина, С. В. Еремеев, Изв. вуз. Физика **60**, 119 (2017).