УДК 537.622.4 Doi: 10.31772/2712-8970-2021-22-3-526-535

Для цитирования: Магнитные характеристики нанокластеров железа / Л. И. Квеглис, И. Н. Макаров, Ф. М. Носков и др. // Сибирский аэрокосмический журнал. 2021. Т. 22, № 3. С. 526–535. Doi: 10.31772/2712-8970-2021-22-3-526-535.

For citation: Kveglis L. I., Makarov I. N., Noskov F. M. et al. Magnetic characteristics of iron nanoclusters. *Siberian Aerospace Journal*. 2021, Vol. 22, No. 3, P. 526–535. Doi: 10.31772/2712-8970-2021-22-3-526-535.

Магнитные характеристики нанокластеров железа

Л. И. Квеглис^{1*}, И. Н. Макаров¹, Ф. М. Носков¹, Р. Т. Насибуллин², А. В. Нявро², В. Н. Черепанов², А. Е. Олехнович², Д. Н. Сапрыкин³

¹Сибирский федеральный университет Российская Федерация, 660041, г. Красноярск, просп. Свободный, 79 ²Томский государственный университет Российская Федерация, 634050, г. Томск, просп. Ленина, 36 ³Восточно-Казахстанский университет им. С. Аманжолова Республика Казахстан, 070004, г. Усть-Каменогорск, ул. Казахстан, 55 ^{*}E-mail: kveglis@list.ru

Изучение нанокристаллического состояния, существенно меняющего большинство физических характеристик веществ, является весьма актуальным. Большой практический интерес представляют работы, посвященные исследованиям магнитных характеристик нанокристаллов ферромагнитных веществ. Уже было показано, что размер нанокристаллов железа существенно влияет на величину их намагниченности. Тем не менее адекватной модели структуры нанокристаллических образований, состоящих из различного количества атомов железа, позволяющей описать выявленные экспериментально изменения магнитных характеристик, до сих пор не представлено.

В работе анализируются различные по конфигурации и количеству слагающих их атомов нанокристаллические кластеры железа. Построены пространственные модели кластеров с помощью программы трехмерного моделирования и определены координаты отдельных атомов в кластере. За основу предлагаемых структур нанокристаллов приняты тетраэдрически плотноупакованные кластерные сборки атомов железа. Для предлагаемых кластеров были построены спектры плотности электронных состояний. Для этого использовали теорию функционала электронной плотности, расчёт проводился по методу рассеянных волн в соответствии с зонной теорией кристаллов.

Показано, что появление намагниченности в тетраэдрических плотноупакованных кластерных образованиях связано с возбуждёнными электронными состояниями атомов, находящихся на поверхности нанокластера. Возбуждённые атомы обладают повышенной электронной плотностью, т. е. электроны способны переходить в состояния с большей энергией, приближаясь к энергии Ферми. При этом выполняется условие Стонера, необходимое для возникновения намагниченности. Конфигурации электронов со спином вверх и вниз отличаются, из-за чего появляются нескомпенсированные магнитные моменты. Подтверждено, что предложенные модели нанокластеров железа удовлетворительно соответствуют известным экспериментальным данным.

Ключевые слова: нанокластер железа, тетраэдрически плотноупакованные структуры, магнитные свойства.

Magnetic characteristics of iron nanoclusters

L. I. Kveglis^{1*}, I. N. Makarov¹, F. M. Noskov¹, R. T. Nasibullin², A. V. Nyavro², A. N. Cherepanov², A. E. Olekhnovich², D. N. Saprykin³

¹Siberian Federal University
79, Svobodny Av., Krasnoyarsk, 660041, Russian Federation
²Tomsk State University
36, Lenin Av., Tomsk, 634050, Russian Federation
³East Kazakhstan University named after S. Amanzholov
55, Kazakhstan St., Ust-Kamenogorsk, 070004, Republic of Kazakhstan
*E-mail: kveglis@list.ru

The study of the nanocrystalline state, which significantly changes most of the physical characteristics of substances, is very relevant. Of great practical interest are the works devoted to the study of the magnetic characteristics of nanocrystals of ferromagnetic substances. It has already been shown that the size of iron nanocrystals significantly affects the magnitude of their magnetization. Nevertheless, an adequate model of the structure of nanocrystalline formations consisting of a different number of iron atoms, which allows us to describe the experimentally detected changes in the magnetic characteristics, has not yet been presented.

In this paper, we analyze nanocrystalline iron clusters that are different in configuration and number of their constituent atoms. Spatial models of clusters are constructed using a three-dimensional modeling program, and the coordinates of individual atoms in the cluster are determined. The proposed structures of nanocrystals are based on tetrahedrally densely packed cluster assemblies of iron atoms. The electron state density spectra were constructed for the proposed clusters. For this purpose, the theory of the electron density functional was used, the calculation was carried out by the method of scattered waves in accordance with the band theory of crystals.

It is shown that the appearance of magnetization in tetrahedral densely packed cluster formations is associated with the excited electronic states of the atoms located on the surface of the nanocluster. Excited atoms have an increased electron density, that is, electrons are able to transition to states with higher energy, approaching the Fermi energy. In this case, the Stoner condition necessary for the occurrence of magnetization is fulfilled. The configurations of electrons with spin up and down differ, which is why uncompensated magnetic moments appear. It is confirmed that the proposed models of iron nanoclusters satisfactorily correspond to the known experimental data.

Keywords: iron nanocluster, tetrahedrally tightly packed structures, magnetic properties.

Введение

Известно, что нанокристаллическое состояние меняет не только структуру, но и многие физические характерстики веществ [1]. В работе [2] приведены исследования магнитных свойств кластерных частицах железа из разного количества атомов. Показано, что ферромагнитные свойства кластеров железа зависят от числа атомов в них. Для кластеров размером менее 50 атомов магнитные моменты достигают 3,1 магнетона Бора. При увеличении числа атомов до 500–700 в кластере магнитные моменты приближаются к намагниченности объемных образцов, составляющей 2,2 магнетона Бора (рис. 1).

Авторы [3] обнаружили наличие намагниченности в кластерных образованиях даже при отсутствии в них атомов ферромагнитных веществ. Петли гистерезиса, подтверждающие намагниченность, получены для кластеров CeO₂, GaN, Al_2O_3 и др. Ферромагнетизм также наблюдается в тонких плёнках HfO₂, TiO₂, ZnO [4; 5].



Рис. 1. Зависимость среднего магнитного момента на атом для кластеров железа от числа атомов в нём при 120 К [2]

Fig. 1. Dependence of the average magnetic moment per atom for iron clusters on the number of atoms in it at 120 K [2]

Кластерные модели являются наиболее объективным представлением структуры металлов при малом числе атомов [6]. Кроме того, структуры, соответствующие кластерным, возникают также в объёме металлов, на границах раздела, поверхностях разрушения и т. д. При моделировании нанокластерных образований мы используем наборы плотных упаковок тетраэдров, наиболее адекватно соответствующих нанокристаллическому состоянию [7].

Цель работы

Объяснить природу увеличения намагниченности железа в нанокластерных образованиях, содержащих различное количество атомов.

Задачи работы

1. Построение трехмерных кластерных моделей тетраэдрический плотноупакованных нанокластеров железа с различным количеством атомов.

2. Построение спектров плотностей электронных состояний исследуемых нанокластеров.

Методы

Для определения координат атомов были построены пространственные модели кластеров с помощью программы трехмерного моделирования. Программа имеет необходимые инструменты для определения координат атомов исследуемых кластеров. В основе кластерных моделей лежали теоретические значения параметров кристаллических решёток железа: $a_{\Gamma I I K} = 3,656$ Å, $a_{OIIK} = 2,866$ Å [8].

Построения спектров плотности электронных состояний проводились в рамках теории функционала электронной плотности (density functional theory, DFT) [9] с использованием базиса плоских волн и ультрамягких псевдопотенциалов. Расчёт проводился по методу рассеянных волн (PB) в соответствии с зонной теорией кристаллов – аналогу метода Корринги – Кона – Рокстера, приспособленного для кластерных моделей. Метод PB основан на формализме многократного рассеяния электронной волны на системе потенциалов. Он позволяет проводить расчёты для кластеров из нескольких атомов и крупных систем по координатам атомных ядер. Взаимодействие электронов описывается усреднёнными значениями периодических полей, описываемых МТ-потенциалом [10]. Для расчёта применяли пакет программ QuantumEspresso [11].

Результаты

На первом этапе была построена модель октаэдрического кластера для железа гранецентрированной модификации кристаллической решётки, включающего в себя шесть атомов (рис. 2, *a*). Далее был получен график плотности вероятности электронных состояний для указанного кластера (рис. 2, *б*).



Рис. 2. Октаэдрический кластер ГЦК-железа из шести атомов: *a* – общий вид; *б* – зависимость плотности вероятности распределения электронных состояний от энергии электронов со спином вверх и вниз

Fig. 2. Octahedral cluster of fcc iron of six atoms:

a – general view; b – dependence of the probability density of the distribution of electronic states on the energy of electrons with spin up and down

По данным спектра (рис. 2, δ) можно сделать вывод о нескомпенсированности электронных моментов с разноимёнными спинами. Рассчитанный средний эффективный магнитный момент на атом составил 1,67 μ_B /атом. Этот результат противоречит данным, полученным для намагниченности аустенитных сталей, имеющих ГЦК-решётку, которые не проявляют ферромагнитные свойства для массивных образцов [8].

Октаэдрический кластер из шести атомов может быть преобразован в кластерное образование, состоящее из плотноупакованных тетраэдров. Согласно [12], октаэдр можно превратить в три связанных тетраэдра переключением одной химической связи между двумя атомами из шести (рис. 3).

Тетраэдрические сборки могут быть организованы по-разному. Наиболее известным примером является структура Франка – Каспера ФК-12 [13], соответствующая икосаэдру. Такую сборку можно сконструировать из двадцати плотноупакованных тетраэдров (рис. 4, *a*).

Расчёт плотности электронных состояний икосаэдрического кластера (рис. 4, δ) показал, что средний магнитный момент равен 0,21 μ_B /атом.

Известно, что структура ФК-12 наряду с ФК-14 появляется в стали Гадфильда 110Г13Л при пластической деформации на поверхности деформации или разрушения. Сталь Гадфильда также является аустенитной, однако проявляет ненулевую намагниченность при механическом воздействии [14].



Рис. 3. Преобразование нанокластеров: *а* – модель откаэдрического кластера; *б* – модель кластера из трёх тетраэдров [12]





Рис. 4. Икосаэдрический кластер железа из 13 атомов:

a – общий вид; δ – зависимость плотности вероятности распределения электронных состояний от энергии электронов со спином вверх и вниз; вертикальная линия соответствует энергии Ферми

Fig. 4. Icosahedral iron cluster of 13 atoms:

a – general view; b – dependence of the probability density of the distribution of electronic states on the energy of electrons with spin up and down; the vertical line corresponds to the Fermi energy

Существует различные возможности упаковки тетраэдров в нанокластере. Так, возникновение кластера в виде татраэдрической спирали для соединений Ni₄Ti₃, Al₄C₃ и других было показано в [12; 15; 16]. Образование такой структуры связано с возможностью перехода октаэдрического кластера в группу из трёх тетраэдрических (см. рис. 3). На рис. 5, *а* изображен нанокристаллический кластер железа, представляющий собой спираль из семи тетраэдров. Для такой тетраэдрической сборки сделано построение спин-поляризованной плотности электронных состояний (рис. 5, δ), средний магнитный момент на атом составил 0,26 µ_B/атом.

При построении дальнейших координационных сфер (рис. 6) с помощью тетраэдрических кластеров число атомов на поверхности увеличивается с геометрической прогрессией. Центральный атом в центре является общим для всех спиралей. Первый ряд тетраэдров располага-

ется поверх и имеет 12 обобщённых между собой атомов на поверхности. Второй ряд имеет 20 атомов на поверхности, третий – 32 атома, четвёртый – 52 атома и т. д. (рис. 6). Однако, согласно правилу Делоне [6], невозможно реализовать в трехмерном пространстве плотно упакованную структуру икосаэдра, содержащего более 2-х координационных сфер.



Рис. 5. Спиральный кластер железа, составленный из семи тетраэдров: *a* – общий вид; *б* – зависимость плотности вероятности распределения электронных состояний от энергии электронов со спином вверх и вниз





Рис. 6. Эволюция координационных сфер из тетраэдрических кластеров: от первой до четвёртой

Fig. 6. Evolution of coordination spheres from tetrahedral clusters: from the first to the fourth

Следующим этапом моделирования была комбинация спиралевидного и икосадрического кластера. При плотном упаковывании двадцати тетраэдрических спиралей (рис. 7) в первой координационной сфере формируется икосаэдр, содержащий 13 атомов. Во второй координационной сфере – 20 атомов. Здесь согласованно соединяются первые 3 тетраэдра от каждой из 20 спиралей. Далее каждая спираль растет самостоятельно в направлении от центра перпендикулярно граням иксаэдра первой координационной сферы. У каждой спирали имеется 10 атомов, 6 из которых, упакованные в 3-х тетраэдрах, находятся в 2-х координационных сферах. Осталь-

ные 4 атома каждой спирали упаковываются в «хвосты» из 4-х тетраэдров. Общее количество атомов в таких позициях составляет $4 \times 20 = 80$. Таким образом, полное число атомов в кластере, упакованном из 20 тетраэдрических спиралей, равно 33 + 80 = 113 атомов (рис. 6).



Рис. 7. Комбинация икосаэдрического и спиралевидного кластеров железа: *а* – неполная модель из бумаги; *б* – трехмерная компьютерная модель

Fig. 7. Combination of icosahedral and spiral iron clusters: a – incomplete paper model; b – three-dimensional computer model

На рис. 7 приведена структура, построенная из 20 тетраэдрических десятиатомных спиралей, имеющих один общий атом в центре. Во второй координационной сфере формируется так же икосаэдр, содержащий 20 атомов. Здесь получается 33 атома в сумме в первой и второй координационной сфере. Именно такая структура соответствует экспериментально полученному результату с максимальной намагниченностью, приведенному на рис. 1.

Заключение

Появление намагниченности в кластерных образованиях связано с возбуждёнными электронными состояниями тех атомов, которые находятся на поверхности наночастицы или наноплёнки. В таких системах возникают напряжённые неравновесные электронные состояния. Для кластерных моделей малых размеров большая часть атомов находится на поверхности и имеет открытые связи. Возбуждённые атомы обладают повышенной электронной плотностью, т. е. электроны способны переходить в состояния с большей энергией, приближаясь к энергии Ферми. При этом выполняется условие Стонера, необходимое для возникновения намагниченности [17]. Конфигурации электронов со спином вверх и вниз отличаются, из-за чего появляются нескомпенсированные магнитные моменты. Таким образом, предложенные модели нанокластеров железа вполне удовлетворительно соответствуют экспериментальным данным работы [1].

Библиографические ссылки

1. Мир материалов и технологий. Наноматериалы. Нанотехнологии. Наносистемная техника : мировые достижения за 2005 г.: сб. / под ред. П. П. Мальцева. М. : Техносфера, 2006. 149 с

2. Billas I. M. L., Chatelain A., Walt A. H., Magnetism from the Atom to the Bulk in Iron, Cobalt, and Nickel Clusters // Science. 1994. Vol. 265, P. 5179. 10.1126/science.265.5179.1682.

3. Sundaresan A., Rao C. N. R., Ferromagnetism as a universal feature of inorganic nanoparticles // Nano Today. 2009. No. 4. Doi:10.1016/j.nantod.2008.10.002.

4. Venkatesan M., Fitzgerald C. B., Coey J. M. D., Nature 430 (2004) 630.

5. Hong N. H., Sakai J., Poirot N., Brize V., Phys. Rev. B 73 (2006) 132404.

6. Бульёнков Н. А., Тытик Д. Л. Модульный дизайн икосаэдрических металлических кластеров // Изв. АН: Сер Химическая. 2001. № 1. С. 1–19.

7. Magnetic Properties of Nickel-Titanium Alloy during Martensitic Transformations under Plastic and Elastic Deformation / L. I. Kveglis, F. M. Noskov, M. N. Volochaev et al. // Symmetry. 2021. Vol. 13(4). P. 665. https://doi.org/10.3390/sym13040665.

8. Трушин Ю. В. Физические основы материаловедения. Т. 3. СПб. : Изд-во Академ. ун-та, 2015. 356 с.

9. P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas // Phys. Rev. 1964. Vol. B. 136. P. 864. https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864.

10. Нявро А. В. Эволюция электронных состояний: атом – молекула – кластер – кристалл». Томск : Издат. дом Томского гос. ун-та, 2013. 268 с.

11. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi, S. Baroni, Bonini N. et al. // Journal of Physics: Condensed Matter. 2009. P. 21–39. Doi: 10.1088/0953-8984/21/39/395502.

12. Кристаллогеометрический механизм срастания шпинели и сульфида марганца в комплексное неметаллическое включение / В. С. Крапошин, А. Л. Талис, Е. Д. Демина, А. И. Зайцев // МиТОМ. 2015. С. 4.

13. Frank F. C., Kasper J. S. Complex alloy structures regarded as sphere packings. II. Analysis and classification of representative structures Acta Crystall. 1959. Vol. 1. P. 483–499.

14. Local electron structure and magnetization in β-Fe86Mn13C / L. I. Kveglis, R. B. Abylkalykova, F. M. Noskov et al. Niavro // Superlattices and Microstructures. 2009. Vol. 46, No. 1–2. P. 114–120.

15. Lipscomb W. N. Framework rearrangement in Boranes abd Carboranes // Scienc. 1966, Vol. 153(3734), P. 373-8. Doi: 10.1126/science.153.3734.373.

16. Bakir M., Jasiuk I. Novel Metal-Carbon Nanomaterials: A Review On Covetics // Advanced Materials Letters. 2017. 8.884-890.10.5185/amlett.2017.1598.

17. Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения : пер. с японского. М. : Мир, 1987. 419 с.

References

1. *Mir materialov i tekhnologiy. Nanomaterialy. Nanotekhnologii. Nanosistemnaya tekhnika : mirovye dostizheniya za 2005 g.* [The world of materials and technologies. Nanomaterials. Nanotechnology. Nanosystem technology: world achievements in 2005: collection of articles] ed. P. P. Maltsev. Moscow, Tekhnosfera Publ., 2006, 149 p.

2. Billas I. M. L., Chatelain A., Walt A. H., Magnetism from the Atom to the Bulk in Iron, Cobalt, and Nickel Clusters. *Science*. 1994, Vol. 265, P. 5179. 10.1126/science.265.5179.1682.

3. Sundaresan A., Rao C. N. R. Ferromagnetism as a universal feature of inorganic nanoparticles. *Nano Today*. 2009, No. 4. Doi:10.1016/j.nantod.2008.10.002.

4. Venkatesan M., Fitzgerald C. B., Coey J. M. D. Nature. 2004. Vol. 430, P. 630.

5. Hong N. H., Sakai J., Poirot N., Brize V. Phys. Rev. 2006. No. B 73. P. 132404.

6. Bul'yonkov N. A., Tytik D. L. [Modular design of icosahedral metal clusters]. *Izv. AN: Ser Chemical.* 2001, No. 1, P. 1–19 (In Russ.).

7. Kveglis L. I., Noskov F. M., Volochaev M. N., Nyavro A. V., Filarowski A. Magnetic Properties of Nickel-Titanium Alloy during Martensitic Transformations under Plastic and Elastic Deformation. *Symmetry*. 2021, No. 13(4), P. 665. https://doi.org/10.3390/sym13040665.

8. Trushin Yu. V. *Fizicheskie osnovy materialovedeniya*. *T. 3*. [Physical foundations of materials science. Volume 3]. SPb., Izd-vo Akadem. un-ta Publ., 2015, 356 p.

9. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* 1964. No. *B.* 136, P. 864. https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864.

10. Nyavro A. V. *Evolyutsiya elektronnykh sostoyaniy: atom – molekula – klaster – kristall.* [Evolution of Electronic States: atom – molecule – cluster – crystal]. Tomsk, Izdat. dom Tomskogo gos. un-ta Publ., 2013, 268 p.

11. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Wentzcovitch R. M., Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2009, P. 21–39. 10.1088/0953-8984/21/39/395502.

12. Kraposhin V. S., Talis A. L., Demina E. D., Zaitsev A. I. [Crystal-geometric mechanism of spinel and manganese sulfide intergrowth into a complex non-metallic inclusion]. *MiTOM*. 2015, P. 4. (In Russ.).

13. Frank F. C., Kasper J. S. Complex alloy structures regarded as sphere packings. II. Analysis and classification of representative structures. *Acta Crystall*. 1959. Vol. 1, P. 483–499.

14. Kveglis L. I., Abylkalykova R. B., Noskov F. M., Arhipkin V. G., Musikhin V. A., Cherepanov V. N., Niavro A. V. Local electron structure and magnetization in β-Fe86Mn13C *Superlattices and Microstructures*. 2009. Vol. 46, No. 1–2, P. 114–120.

15. Lipscomb W. N. Framework rearrangement in boranes and carboranes. *Science*. 1966, Vol. 153(3734), P. 373-8. Doi: 10.1126/science.153.3734.373.

16. Bakir M., Jasiuk I. Novel Metal-Carbon Nanomaterials: A Review On Covetics. *Advanced Materials Letters*. 2017, No. 8, P. 884–890. 10.5185/amlett.2017.1598.

17. Tikadzumi S. *Fizika ferromagnetizma. Magnitnye kharakteristiki i prakticheskie primeneniya* [Physics of ferromagnetism. Magnetic characteristics and practical applications]. Moscow, Mir Publ., 1987, 419 p.

СКВЕГЛИС Л. И., Макаров И. Н., Носков Ф. М., Насибуллин Р. Т., Нявро А. В., Черепанов В. Н., Олехнович А. Е., Сапрыкин Д. Н., 2021

Квеглис Людмила Иосифовна – доктор физико-математических наук, профессор; кафедра материаловедения и технологии обработки материалов Политехнического института, Сибирский федеральный университет. E-mail: kveglis@list.ru.

Макаров Иван Николаевич – студент; кафедра материаловедения и технологии обработки материалов Политехнического института, Сибирский федеральный университет.

Носков Федор Михайлович – доктор технических наук, профессор; кафедра материаловедения и технологии обработки материалов Политехнического института, Сибирский федеральный университет. E-mail: yesoono@yandex.ru.

Насибуллин Ринат Талгаевич – аспирант кафедры оптики; Тоский государственный университет.

Нявро Александр Владиславович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры оптики; Тоский государственный университет.

Черепанов Виктор Николаевич – доктор физико-математических наук, профессор кафедры оптики; Тоский государственный университет.

Олехнович Александр Игоревич – студент кафедры оптики, Тоский государственный университет.

Сапрыкин Дмитрий Николаевич – студент кафедры физики; Восточно-казахстанский университет имени С. Аманжолова.

Kveglis Lyudmila Iosifovna – Dr. Sc., Professor; Department of Materials Science and Technology of Materials Processing, Polytechnic Institute, Siberian Federal University. E-mail: kveglis@list.ru.

Makarov Ivan Nicolaevich – Student; Department of Materials Science and Technology of Materials Processing of the Polytechnic Institute, Siberian Federal University.

Noskov Fyodor Mikhailovich – Dr. Sc., Professor; Department of Materials Science and Technology of Materials Processing of the Polytechnic Institute, Siberian Federal University. E-mail: yesoono@yandex.ru.

Nasibullin Rinat Talgaevich – post-graduate student of the Department of Optics, Tosk State University.

Nyavro Alexander Vladislavovich – Cand. Sc., Associate Professor of the Department of Optics, Tosk State University.

Cherepanov Viktor Nikolaevich - Dr. Sc., Professor of the Department of Optics, Tosk State University.

Olekhnovich Alexander Igorevich – student of the Department of Optics, Tosk State University.

Saprykin Dmitry Nikolaevich – student of the Department of Physics; East Kazakhstan University named after S. Amanzholova.