

含杂六角密积结构原子簇 $Al_{12}M$ 的电子结构

吴 汲 安

中国科学院半导体研究所, 北京, 100083;

中国科学院量子光学开放研究实验室, 上海, 201800

戴 明 倪国权 周汝枋

中国科学院上海光学精密机械研究所,

中国科学院量子光学开放研究实验室, 上海, 201800

1990年12月28日收到

本文用多重散射波 ($X\alpha$ -SW) 法对含 3d 族过渡金属杂质的六角密积 (hcp) 结构原子簇 $Al_{12}M$ (M 为 Cr, Mn, Fe, Co 和 Ni) 的电子结构作自洽计算。结果表明, 杂质的存在对体系的费密能级附近的电子态有重要的影响。体系的一些重要性质, 如电离势并非随杂质原子序的变化作单调变化。

PACC: 3130; 3640; 3120H

一、引 言

金属原子簇的原子排列、电子结构、光学和磁学性质的研究, 对物体的表面现象和晶体生长的理解, 以及催化科学和材料科学技术的研究和发展, 有极密切的关系。近年来, 人们对原子簇性质作了大量的实验和理论研究, 其中原子排列和电子结构是最根本的, 也是最重要的。

进行电子结构理论计算, 首先要确定原子簇中原子位置。原则上, 通过体系总能量的精确计算, 可以从理论上预言簇的原子几何排列, 但是对于大的甚至只是较大的体系或含有重原子的体系, 这种理论计算需具备强有力的计算机, 且将耗费很多计算机中心处理器 (CPU) 计算时间。因此, 这类理论工作目前还只限于处理中等规模以下由轻原子组成的体系或含重原子的小规模原子簇。对于原子数较多或含重原子的原子簇, 往往采用一些半经验理论方法来加以处理, 有时则依靠实验结果 (包括相应的体材料的实验结果) 或对称性分析, 初步确定几种可能的稳定结构。在此基础上, 再计算体系的电子结构。

原子簇理论和实验研究大量的注意力很自然地集中于原子簇尺寸改变时其性质是如何变化的, 如何逐渐从原子、双原子分子性质向固体体内性质变化。影响原子簇性质的因素除了簇的尺寸和几何形状之外, 簇中存在少量杂质原子也将极大地改变簇的性质。固体中如半导体中点缺陷的存在对材料性能有时起决定性作用, 这已为人们所熟知。人们

利用这个性质,通过人为掺杂制造出符合电子器件所要求的半导体材料。可以预见,具有极大表面效应的有限数量原子组成的原子簇中,掺杂将引起原子簇性能发生重大的变化。目前已有少量的工作涉及带杂质的原子簇^[4],但注意力在含杂后原子簇的几何结构和结合能的改变上。本文研究含杂对原子簇的电子结构尤其是费密能级附近的电子结构的影响。

本文讨论 13 个 Al 原子构成 hcp 结构的原子簇中心 Al 原子为 3d 族过渡金属杂质取代后的电子结构特性。体系具有 D_{3h} 点群对称性。单纯的 Al 原子簇已有大量的理论计算^[1-4],具有 I_h 对称性的 20 面体结构 (icos) 和具有 O_h 对称性的面心立方结构 (fcc) 的 Al_{13} 是两种理论研究得较多的 Al 原子簇,但 Pettersson 和 Bauschlicher 的有效离子实势从头计算法^[5]的计算结果表明, hcp 结构的 Al_{13} 的每个原子的原子化能量与 icos 结构相比仅差 0.01eV,比 fcc 结构的大得多^[2]。因此, hcp 结构 Al_{13} 也是一种对称性较高总能量较低的值值得研究的结构。通过对 hcp 结构 Al_{13} 中心 Al 原子为 3d 族过渡金属杂质 Cr, Mn, Fe, Co 和 Ni 原子替代后体系电子态的自洽计算,我们将证实杂质对原子簇一些性质的变化起重大的影响。

二、计算与结果

图 1 为 13 个原子构成的 hcp 结构原子簇。外围 12 个原子为 Al 原子,当中心原子为 Al,则成 Al_{13} 。当中心原子为 Cr, Mn, Fe, Co 或 Ni,则成为替代式含杂原子簇 $Al_{12}M$ 。

原子簇的电子结构采用自旋限制的 X α -SW 方法^[6]来计算。即使对含杂原子簇,计算也采用相切球模型。这意味着计算中不考虑因掺杂所致的原子弛豫和簇结构畸变。电离势采用 Muffin-tin 势近似。两个最近邻 Al 原子球心间距取为体材料 Al 的最近邻原子间距实验值 $5.405a_0$ (a_0 为玻尔半径)。为了方便起见,杂质原子球的尺寸取得与 Al 原子球尺寸一样(如前述的保持相切球模型),因此,原子球半径 $r_s = 2.7025a_0$,外球半径 $r_0 = 8.1075a_0$ 。交换项采用 Slater 统计平均,统计交换参数 α 取 Schwarz 给定的值^[7]。原子球区的最高分波 $l_{max} = 2$,外球外区 $l_{max} = 4$ 。

研究杂质原子对原子簇的电子结构影响之前,首先计算 hcp 结构 Al_{13} 的电子结构,其结果示于图 2。Salaub 和 Messmer^[8] 曾经用 X α -SW 法计算过具有 O_h 对称性的 fcc 结构的 Al_{13} 体系电子结构,计算中所用参数与本文一致。与他们的结果相比,由于不同的几何结构,离散能级的分布或电子态密度有很大差别。最高占据态(费密能级)与最低空态之能量间隔,对于 O_h 对称性的 fcc 结构的 Al_{13} 体系约为 5eV,而本文计算的 D_{3h} 对称性的 hcp 结构的 Al_{13} 体系却不到 1eV。可见最高占据态与最低空态之能量间隔随原子簇几何改变会有很大的变化。

比较掺杂 3d 簇过渡金属杂质后的原子簇 $Al_{12}Cr$, $Al_{12}Mn$, $Al_{12}Fe$, $Al_{12}Co$ 和 $Al_{12}Ni$

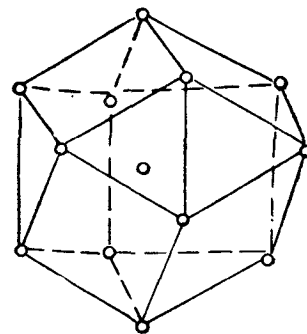


图 1 13 个原子构成的 hcp 结构原子簇。中心为 Al 或 Cr 或 Mn 或 Fe 或 Co 或 Ni; 外围 12 个原子为 Al

的电子结构,发现远离费密能级的一些能量较低的能级分布、次序等没有什么本质差别。本文主要研究费密能级附近电子结构特征,图3是这些含杂原子簇和 Al_{13} 的理论计算所得费密能级附近电子结构图。由比较可以看出:第一,掺 Cr, Mn 和 Fe 的体系与不含杂的 Al_{13} 相似,最低空态的位置非常接近于费密能级。但是掺 Co 和 Ni 的体系,最低空态与费密能级之间存在很大的能隙;第二,掺杂不同的体系的费密能级附近能级对称性的次序及能级分布都有明显的差别。引起这种差别的原因是不同杂质的数目不同的价电子(3d 和 4s 电子)与 Al 原子的 3s 和 3p 电子作用所致。这些差别表明,掺杂原子将有可能很大程度地改变原子簇的一些重要性质,如光谱结构、催化活性等,因而有通过掺杂来控制原子簇特性的可能性。

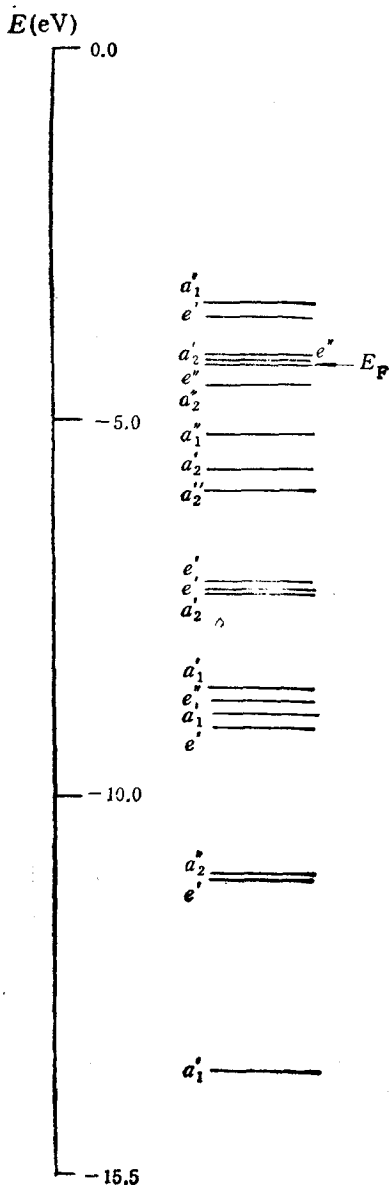


图2 hcp 结构 Al_{13} 的 X α -SW 计算所得的分子轨道能级图, 箭头指明费密能级位置

Fe, Co, Ni 替代后,能隙及电离势在掺 Co 和 Ni 时有突变,而体系费密能级附近电子结构则随杂质改变有很大的变化,这种变化并不随杂质原子序改变而呈单调变化,不具备很强的规律性。只有电荷转移随杂质原子序增加而单调递增。

过渡金属杂质掺入原子簇后化学趋势不仅取决于杂质原子,也取决于原子簇基质原

我们采用 Slater 过渡态理论^[8]计算了上述体系的电离势,结果列于表 1。 Al_{13} 的电离势计算值为 6.38eV, 与实验值^[9]相符甚好。含杂原子簇 $Al_{12}Cr$, $Al_{12}Mn$, $Al_{12}Fe$, $Al_{12}Co$ 和 $Al_{12}Ni$ 的电离势并不显示随杂质原子序改变作单调变化,其中前三个体系即含 Cr, Mn 和 Fe 的电离势值较接近,随杂质原子序增大缓慢变小,而含 Co 和 Ni 的电离势却迅速增大。这个变化趋势与费密能级附近电子能态变化是相符合的。

X α -SW 计算所得杂质原子球内电子电荷数对于杂质为 Cr, Mn, Fe, Co 和 Ni 分别是 24.07, 25.13, 26.29, 27.33 和 28.43。即杂质原子从周围 Al 原子上得到电子,或者说 Al 原子上的电子电荷向杂质原子转移,转移的电荷量随杂质原子序数增加而单调增加。

从以上描述的计算结果和讨论,可以认为 13 个 Al 原子构成的 hcp 结构原子簇的中心 Al 原子为不同的 3d 过渡金属 Cr, Mn, Fe, Co, Ni 替代后,能隙及电离势在掺 Co 和 Ni 时有突变,而体系费密能级附近电子结构则随杂质改变有很大的变化,这种变化并不随杂质原子序改变而呈单调变化,不具备很强的规律性。只有电荷转移随杂质原子序增加而单调递增。

从以上描述的计算结果和讨论,可以认为 13 个 Al 原子构成的 hcp 结构原子簇的中心 Al 原子为不同的 3d 过渡金属 Cr, Mn, Fe, Co, Ni 替代后,能隙及电离势在掺 Co 和 Ni 时有突变,而体系费密能级附近电子结构则随杂质改变有很大的变化,这种变化并不随杂质原子序改变而呈单调变化,不具备很强的规律性。只有电荷转移随杂质原子序增加而单调递增。

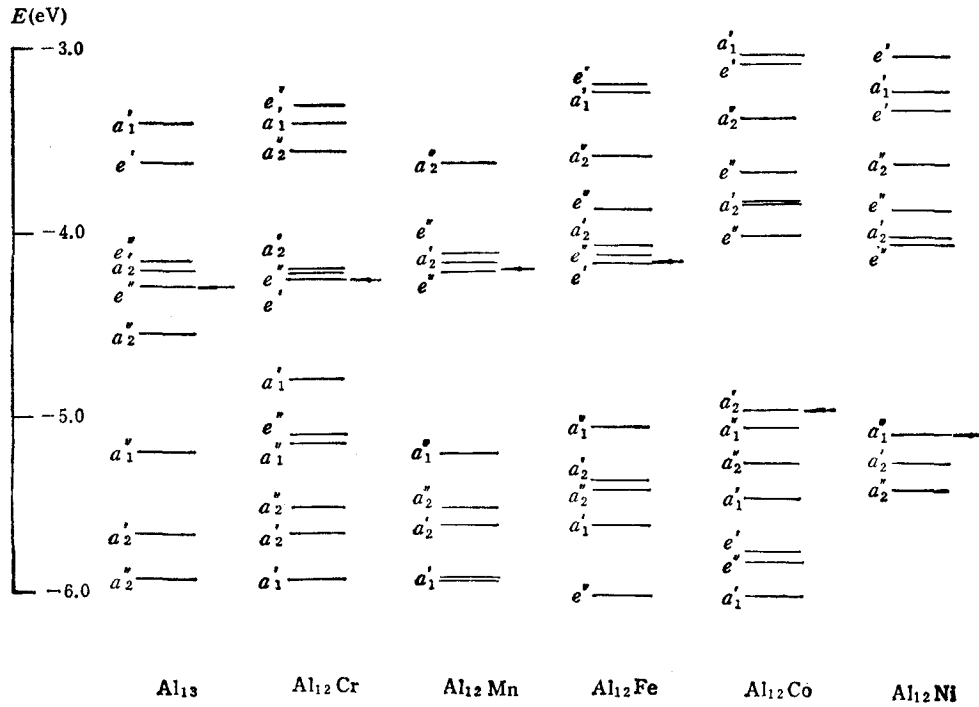


图3 hcp 结构 Al_{13} 和含杂的 $Al_{12}Cr$, $Al_{12}Mn$, $Al_{12}Fe$, $Al_{12}Co$, $Al_{12}Ni$ 的理论计算所得的费密能级附近的电子结构, 箭头指明费密能级位置

表1 hcp 结构 Al_{13} 和含杂的 $Al_{12}Cr$, $Al_{12}Mn$, $Al_{12}Fe$, $Al_{12}Co$, $Al_{12}Ni$ 的过渡态理论计算的电离势值

体系	Al_{13}	$Al_{12}Cr$	$Al_{12}Mn$	$Al_{12}Fe$	$Al_{12}Co$	$Al_{12}Ni$
电离势 (eV)	6.38	6.07	5.78	5.76	6.80	7.26

子。Deleo 等人^[10]采用原子簇模型研究 Cr, Mn, Fe, Co 和 Ni 作为硅中间隙式杂质时,理论计算结果表明电子结构作比较单调地变化。吴汲安等人^[11]研究硅中 4d 过渡金属杂质 Mo, Tc, Ru, Rh 和 Pd 的行为时,理论计算结果却表明一些性质的变化并不那么单调,并得到一些实验结果的支持^[12]。本文的计算结果表明,3d 族过渡金属杂质 Cr, Mn, Fe, Co 和 Ni 替代 hcp 结构 Al_{13} 中心 Al 原子以后,体系的一些物理性质变化不呈单调变化,这有待实验去进一步验证。但是这个理论结论并不一定适用于其它结构的 Al_{13} 原子簇掺杂体系。

作者对中国科学院半导体研究所提供的良好的计算机服务,王育竹教授的关心和支持,在此一并深表谢意。

[1] L. G. M. Pettersson and C. W. Bauschlicher, Jr., *Chem. Phys.*, **131**(1989), 267.

[2] L. G. M. Pettersson and C. W. Bauschlicher, Jr., *J. Chem. Phys.*, **87**(1987), 2205.

[3] D. R. Salahub and R. P. Messmer, *Phys. Rev.*, **B16**(1977), 2526.

- [4] P. Fantucci and G. Pacchioni, *Phys. Stat. Sol.* (6), 153(1989), 193.
[5] L. G. M. Pettersson, U. Wahlgren and O. Groen, *J. Chem. Phys.*, 86(1987), 2179.
[6] K. H. Johnson, J. G. Norman and J. W. D. Connolly, in "Computational Methods for Large Molecules and Localized States in Solids", ed. by F. Herman, A. D. McLean and R. K. Nesbet, Plenum Press, New York, (1973), p. 161.
[7] K. Schwarz, *Phys. Rev.*, B5(1972), 2466; *Theor. Chim. Acta (Berling)*, 34(1974), 225.
[8] J. C. Slater, in "Computational Methods in Band Theory", Plenum Press, New York, (1971), p. 447.
[9] D. M. Cox, D. J. Trevor, R. L. Whetten and A. Kaldor, *J. Phys. Chem.*, 92(1988), 421.
[10] G. G. DeLeo, G. D. Watkins and W. B. Fowler, *Phys. Rev.*, B23(1981), 1851.
[11] Wu Ji-an and Tang Jiu-yao, *Chinese J. Semiconductors*, 9(1988), 27.
[12] Zhou Jie, Ji Xiu-jing, Li Shu-ying, Wu Ji-an, Gao Ji-ling and Han Zhi-young, *Material Science Forum*, 38(1989), 457.

ELECTRONIC STRUCTURES OF DOPED HCP CLUSTERS $Al_{12}M$

WU JI-AN

Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing, 100083; Laboratory for Quantum Optics, Academia Sinica, Shanghai, 201800

DAI MING NI GUO-QUAN ZHOU RU-FANG

Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai, 201800; Laboratory for Quantum Optics, Academia Sinica, Shanghai; 201800

(Received 28 December 1990)

ABSTRACT

$X\alpha$ -SW SCF calculations have been carried out for hcp structure cluster $Al_{12}M$, where M is one of 3d transition metal impurity atoms Cr, Mn, Fe, Co and Ni. The calculated results indicate that the electronic structures near the Fermi levels are notably influenced by the impurity atoms. With the variation of impurity atomic numbers the ionization potentials of the systems vary not monotonously.

PACC: 3130; 3640; 3120H