

一维纳米固体的电子结构*

徐 慧 文 胜

中南工业大学应用物理系,长沙 410083

1991年10月8日收到

本文通过计算一维纳米固体模型的电子态密度,针对颗粒大小、颗粒界面无序度等物理量,讨论了一维纳米固体的电子结构.结果表明颗粒大小对电子能态结构影响较大,而颗粒界面无序度主要引起能带宽度和态密度大小的变化.

PACC: 7120

一、引 言

对纳米固体的研究,虽时间不长,但已引起人们的普遍重视和兴趣.其原因在于纳米固体与固体中传统的晶体、非晶体不同,它具有既无长程序,又无短程序的新的固态结构,而且拥有许多优越的性质,如它的高扩散率可使陶瓷具有范性,这就有非常大的吸引力.

1984年 Birringer, Gleiter 等人^[1]率先获得了纳米固体.这也标志着纳米固体研究的开始,以区别超微粒子的研究. 1986年他们又对纳米固体的结构和性能作了综合报道^[2].近年来对纳米固体的介绍和研究^[3-6]也越来越多,主要集中在对纳米固体的制备和测试上,而对纳米固体模型理论上的研究并不多见.不可否认,这方面的研究也是很有意义的.

本文从理论上就一维纳米固体模型,在包含了最近邻、次近邻的相互作用情况下,计算了链长从 10^4 — 10^5 个原子系统的电子态密度,并就晶粒大小(从单原子、几十个原子到几百个原子)和晶粒界面无序度(从 0.25 到 1)的改变对电子结构的影响进行了分析.从结果来看,晶粒大小对纳米固体来说是一重要物理量.

二、模型与方法

根据纳米固体的特点,它是由长程有序的晶粒和完全无序的界面两类组元构成,且晶粒间的相对取向是随机的.对一维纳米固体来说,不存在晶粒取向问题,但涉及到晶粒大小和晶粒界面无序问题.为了数学处理上的方便,本文仅讨论一维情况.

图1显示了一维纳米固体的模型,符号 $\bigcirc \triangle \times$

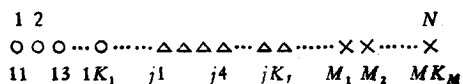


图1 一维纳米固体模型

* 本校科学基金资助的课题。

代表点阵原子。此模型含有 M 个晶粒, 其求和指标用 j 表示, 第 j 个晶粒含有 K_j 个原子。如原子总数为 N , 则有

$$\sum_{j=1}^M K_j = N. \quad (1)$$

该模型的哈密顿量可表示为

$$H = \sum_{j=1}^M s_j \sum_{i=1}^{K_j} |i\rangle\langle i| + \sum_{l=1}^N \sum_{m=1(m \neq l)}^N t_{lm} |l\rangle\langle m|, \quad (2)$$

其中 $|l\rangle$ 为一组已知的正交完备基函数; s_j 为一组均匀分布在 $(-W/2, W/2)$ 间的随机数, 它表示每个晶粒的特征, 即电子在晶粒内运动时, 势场变化不大, 但跨过晶粒时, 有很大变化; W 则表示晶粒界面的无序程度, W 大则无序度大; t_{lm} 表示原子间的相互作用, 这里只考虑最近邻和次近邻原子间的相互作用, 并认为它们为常数, 即取

$$t_{lm} = -2/(|l-m| + 1), \quad \text{对 } |l-m| \leq 2, \quad (3)$$

$$t_{lm} = 0, \quad \text{对 } |l-m| > 2, \quad (4)$$

其中 t_{lm} 的表达式采用了 Day 和 Martino 提出的幂函数式^[7]。从方法上讲, 对 t_{lm} 变化的情况也适用。

将(2)式写成矩阵形式, 得

$$M = \begin{pmatrix} s_1 & -1 & -2/3 & & & \\ -1 & s_1 & -1 & -2/3 & & \\ & -2/3 & s_2 & -1 & & 0 \\ & & & & & & \\ & & & -1 & s_j & -1 & \\ 0 & & & & & & -\frac{3}{2} \\ & & & -\frac{3}{2} & -1 & s_M \end{pmatrix} \quad (5)$$

M 矩阵为五对角带矩阵, 其本征值可由 Dean 的负本征值理论^[8]精确求得, 态密度亦即可知道。

三、结果与分析

这里给出计算机算得的电子态密度结果。我们共取了 6 组参数, 分别对应不同的链长、无序度、颗粒大小等物理量。如图 2 所示, 各图所对应的参数均标在图上, 其中 N 为链长(即系统所包含的原子数), W 为无序度, K 为颗粒大小。由于本征值的个数随链长的增加而增加, 所以我们没有对态密度进行归一化, 而是直接给出了算得的结果, 这样看起来更清楚些。

对照这些图形, 我们就以下几点作一些分析, 以便对纳米固体的电子结构有所了解。

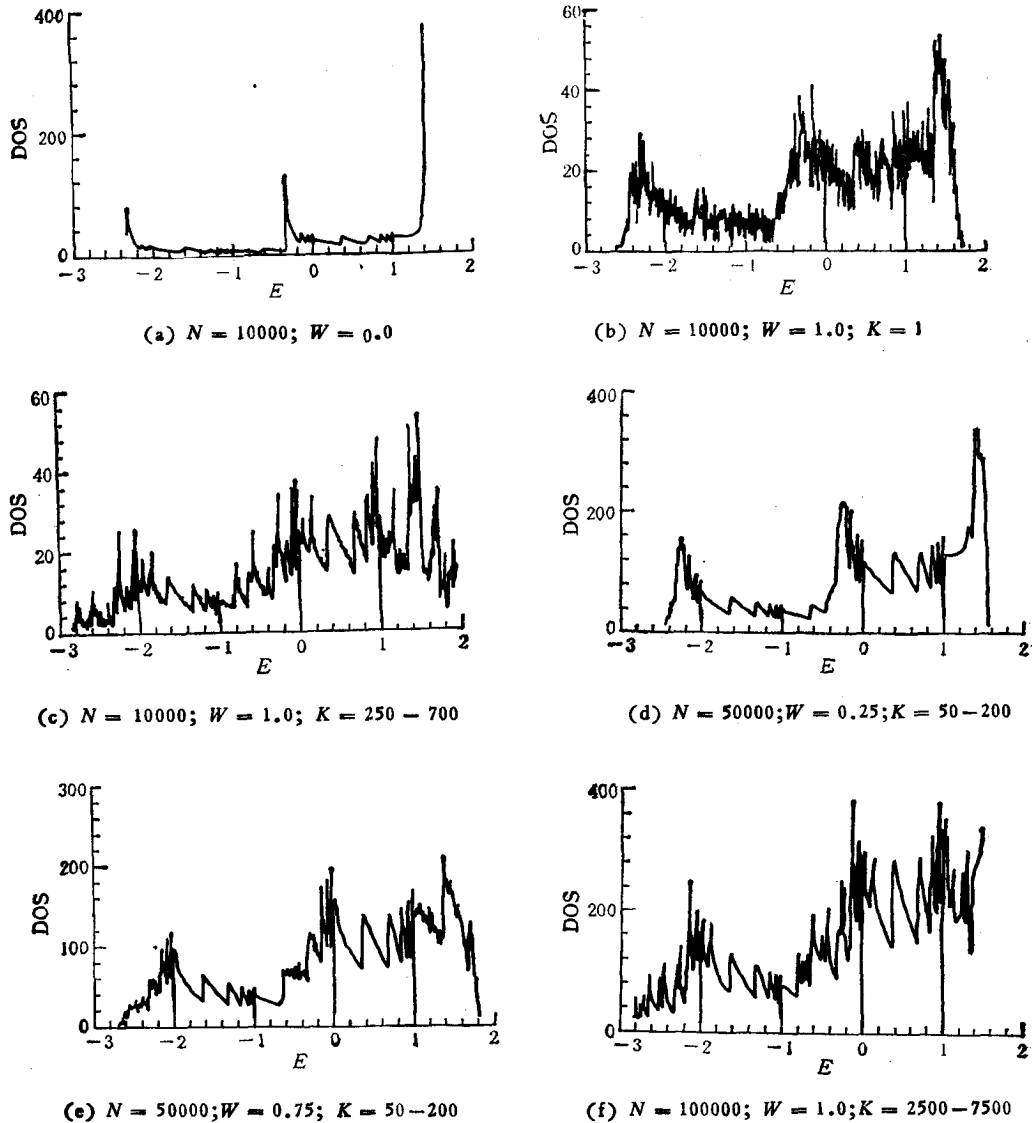


图2 电子态密度

1. 无序度的影响

图 2(a) W 为零, 即周期点阵情况, 很明显它的本征值主要集中在 3 个峰值上, 说明电子的简并态大, 系统的对称性好。而其它 5 个图 W 均不为零。与图 2(a) 比较, 它们的共同点是态密度峰值下降, 整个能带范围展宽。在图 2(a) 态密度接近于零的区域, 出现许多峰值, 而对应图 2(a) 峰值位置, 仍有峰值存在, 但峰值宽度增加。所有这些都体现了一维无序系统的电子特征。这与熊诗杰等人^[9]得到的一维无序链电子结构的结果也是一致的。

2. 颗粒大小的影响

从图 2(b) 和图 2(c) 可看到, 二图的差别很大, 说明二者的电子结构也很不相同。图

2(b)的颗粒大小为1个原子,而图2(c)则有250—700个原子,颗粒大小有一随机变化范围。这样取值是为了观察颗粒带来的影响。图2(b)可认为还不是纳米固体。图2(c)才显示了纳米固体中的电子特征。二者相比在能带的两端差别较大。图2(c)显示了更多的峰值,而不仅是原有峰值的加宽。这说明在形成了纳米固体后,电子进行了重新排列,电子结构发生了较大的变化。另一明显特点是在能量 -2.0 — -1.0 和 0.0 — 1.0 范围内,态密度分布出现了锯齿状结构。另外几个图也显示了这一特点,即态密度在此范围内随能量增加而减少,但到某一值后又突然上升。我们认为这是由于晶粒都处于一种亚稳态,随着能量的增加,晶粒从一种亚稳态变到了另一种亚稳态,引起了电子结构的改变,但仍保持了纳米固体的特征。这些结构的变化主要是由于晶粒的存在而引起的,也可认为这是纳米固体所特有的。这里可看出颗粒大小对电子结构的影响很大。

3. 颗粒大小不变时无序度的影响

图2(d)和(e)给出颗粒大小范围不变时,无序度所带来的影响。从图中可见,二者都有纳米固体电子结构所具有的特征,二者整体差别不大。这就意味着纳米固体中的颗粒大小具有较好的稳定性。二者相比,最明显的差别是随无序度的减少,态密度峰值位置左移,即向低能方向移动。这可认为无序度的减少,晶粒间的差别减小,晶粒趋于稳定,能量降低,导致电子态密度峰值左移。由此可见,晶粒界面的无序对纳米材料的影响不如晶粒大小的影响大,但对晶界和晶界原子会产生影响。

4. 颗粒数不变时颗粒大小的影响

图2(c)和(f)分别表示链长为10000和100000个原子时的态密度,虽链长不同,但二者的晶粒数基本一样,亦即后者的颗粒比前者要大。除都具有纳米固体的特征外,二者相比,高能尾部态密度相差较大。颗粒变大时,高能尾部的态密度随能量增大而增大,而不象前几个图是随能量增大而减小。我们认为这是由于颗粒变大,使系统趋向于有序系统而造成的。如图2(a)中高能尾部的态密度最大也有助于说明这一点。

四、结 论

从上述的结果分析得到如下结论:纳米固体的电子结构有其特征。纳米固体中晶粒的大小对电子结构的影响很大,晶粒太小趋向于一般无序,而晶粒太大则趋向于有序,二者都能使系统失掉纳米固体特征。无序度除使能带展宽和态密度峰值增多外,还影响着晶界和晶界原子。当然晶粒大小和有序度的影响也是相互交叉的,难以绝对分清。

- [1] R. Birringer, H. Gleiter *et al.*, *Phys. Lett.*, **102A**(1984),365.
- [2] R. Birringer *et al.*, *Trans. Jap. Inst. met.*, **27**(1986),43.
- [3] 葛庭燧,兵器材料科学与工程,(4)(1989),1.
- [4] 王广厚、韩民,物理学进展,**10**(1990),248.
- [5] 朱星,物理,**20**(1991),203.
- [6] 张道元等,物理学报,**40**(1991),844.
- [7] R. Day and F. Martino, *J. Phys. C*, **14**(1981),4247.
- [8] P. Dean, *Rev. Mod. Phys.*, **44**(1972), 127.
- [9] 熊诗杰、谭明秋,物理学报,**36**(1987),1230.

ELECTRONIC STRUCTURE OF THE ONE-DIMENSIONAL NANOMETER SOLID STATE MODEL

XU HUI WEN SHENG

Department of Applied Physics, Central South University of Technology, Changsha 410083

(Received 8 October 1991)

ABSTRACT

The electronic structure of the one-dimensional nanometer solid state model is discussed in terms of the grain size and the disordered degree of the grain surface by the computation of the density of electronic states. The result shows that the effect of the grained size on the electronic structure is great, and the disordered degree of the grained surface cause mainly the change of the energy width and the magnitude of the density of state.

PACC: 7120