

原子团 Fe_4B 的电子结构

石双合 王绪威

北京航空航天大学应用数理系, 北京 100083

陈金昌

北京师范大学物理系, 北京 100037

1991年6月18日收到

利用多重散射 X_α 自洽场法, 对取为四面体的原子团 Fe_4B 的电子结构进行计算, 分析, 对比原子团 Fe_4 与 Fe_4B 的能级分布、轨道等高线图和态密度的分布, 讨论 B 原子加入对原子团 Fe_4B 的电子结构的影响, 并结合讨论了非晶态 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 等合金的一些性质。

PACC: 6140; 6155H; 7110

一、引 言

文献[1—3]对 $\text{TM}_{100-x}\text{M}_x$ (TM 为过渡金属, M 为类金属) 型二元非晶态合金的结构进行了计算机模拟工作, 得到一些较好的结果。但是, 由这种计算所能得到的有关非晶态合金的物理和化学性质的信息很有限。我们知道, 材料的一些物理和化学性质主要由其电子结构确定。对于晶态合金以及一些其它材料, 人们正是通过对其电子结构的研究获得大量的理论结果。对于非晶态合金, 由于结构的长程无序, 普遍理论方法的建立十分困难。但是如果只着眼于材料的某种局域原子环境, 则利用原子团进行计算还是可以获得材料电子结构的某些结果。这里, 首先是选择一个合适的原子团以模拟局域环境, 其次是选择某种计算方法以求解原子团的电子结构。在利用这种方法较好地解决了一些其他问题(例如, 半导体中缺陷, 金属中的杂质等)后, 人们开始利用这种方法研究非晶态合金的局域电子结构, 取得了一些有意义的结果^[4,5]。本文在过去工作基础上, 利用多重散射 X_α 自洽场法, 对取为四面体的原子团 Fe_4B 的电子结构进行计算和讨论, 并结合讨论非晶态 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 等合金的电子结构, 这是我们对非晶态 $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x$ ($M = \text{B}, \text{P}$ 和 C 等) 合金的电子结构的一系列研究工作的一部分。为便于对比, 还对原子团 Fe_4 进行计算。计算中包括上自旋和下自旋能级分布以及相应的轨道等高线图和电子态密度分布曲线, 并着重从 B 原子的加入所引起的原子团 Fe_4 的电子结构变化, 对原子团 Fe_4B 进行讨论。

二、模型、计算方法和原子团结构的选取

多重散射 X_α 自洽场法是由 Slater^[6] 提出, 并经 Johnson 和 Smith^[7] 进一步发展而成。在这种方法中, 把所计算的原子团划分为三个空间区域, 如图 1 所示。

1. 原子内区 围绕原子团中每一原子作一适当圆球, 相邻圆球彼此相切。表示各原

子的这些圆球即原子内区。

II. 原子间区 指包含所有原子内区的大球和原子内区间的区域。

III. 原子外区 指包含所有原子内区的大球以外的区域。

原子内区、外区的各圆球半径的选择主要取决于有关实验数据,并要使球间体积最小。

分别对上述三个区域求解单电子薛定谔方程(里德伯单位)

$$[-\nabla^2 + V(\mathbf{r})]\phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r}), \quad (1)$$

式中局域势函数 $V(\mathbf{r})$ 由两部分组成

$$V(\mathbf{r}) = V_c(\mathbf{r}) + V_{x_\alpha}(\mathbf{r}), \quad (2)$$

式中 $V_c(\mathbf{r})$ 为库仑势, $V_{x_\alpha}(\mathbf{r})$ 为交换势, Slater 和 Johnson 等求出交换势具有如下形式:

$$V_{x_\alpha}(\mathbf{r}) = -6\alpha \left[\left(\frac{3}{8\pi} \right) \rho(\mathbf{r}) \right]^{\frac{1}{3}}. \quad (3)$$

对于不同原子,式中参数 α 取值不同,其范围为 $2/3 < \alpha < 1.0$ 。

在原子团的三个区中,方程(1)的解分别用不同的展开式表示。由比较这些展开式所求出的两个展开系数的关系式,并进一步利用各波函数及其一阶导数在两区边界的连续条件,可得到各展开系数的线性方程组,并建立久期矩阵方程。由久期方程可求得能级,并进而求出波函数。

过去的有关非晶态 $\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ 合金结构的计算机模拟工作结果^[8]表明,结构中具有四面体优先的特点。因此选择原子团 Fe_4B 具有如图2所示的结构,即由 Fe_4 构成的四面体的中间填充一个 B 原子。同时原子团结构具有 T_d 群的对称性。

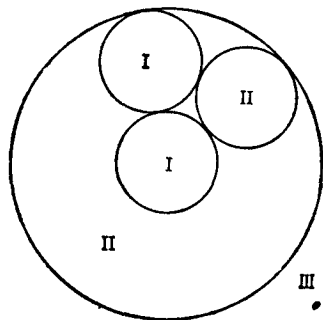


图1 原子团的三个区域划分

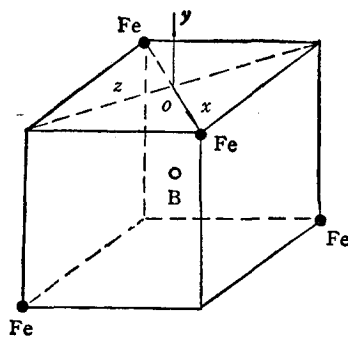


图2 原子团 Fe_4B 的结构

表1 计算时所选取有关参数的值

原子团	Fe-Fe 间距	原子覆盖率	量子数 l				原子的电子壳层分布	α 值
Fe_4	2.49 Å	0	I 区	3	III 区	2	$\text{Fe}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^1$	$\text{Fe}: 0.71151$
Fe_4B	3.48 Å	28%		3		2	$\text{B}: 1s^2 2s^2 2p^1$	$\text{B}: 0.76531$

表1 给出利用多重散射 X_α 自洽场法对原子团 Fe_4 和 Fe_4B 进行计算时所选用的有

关参数。

三、结果与讨论

1. 能级和磁矩

图 3 和图 4 分别给出计算所得原子团 Fe_4 和 Fe_4B 在考虑自旋时外层轨道电子的能级分布, 各能级是按 T_d 群的不可约表示标志的。能级分成为上、下自旋两组, 实线表示有电子, 虚线为空轨道态。 $n^{\uparrow}$ 和 $n^{\downarrow}$ 分别表示处于上、下自旋能级的电子数。

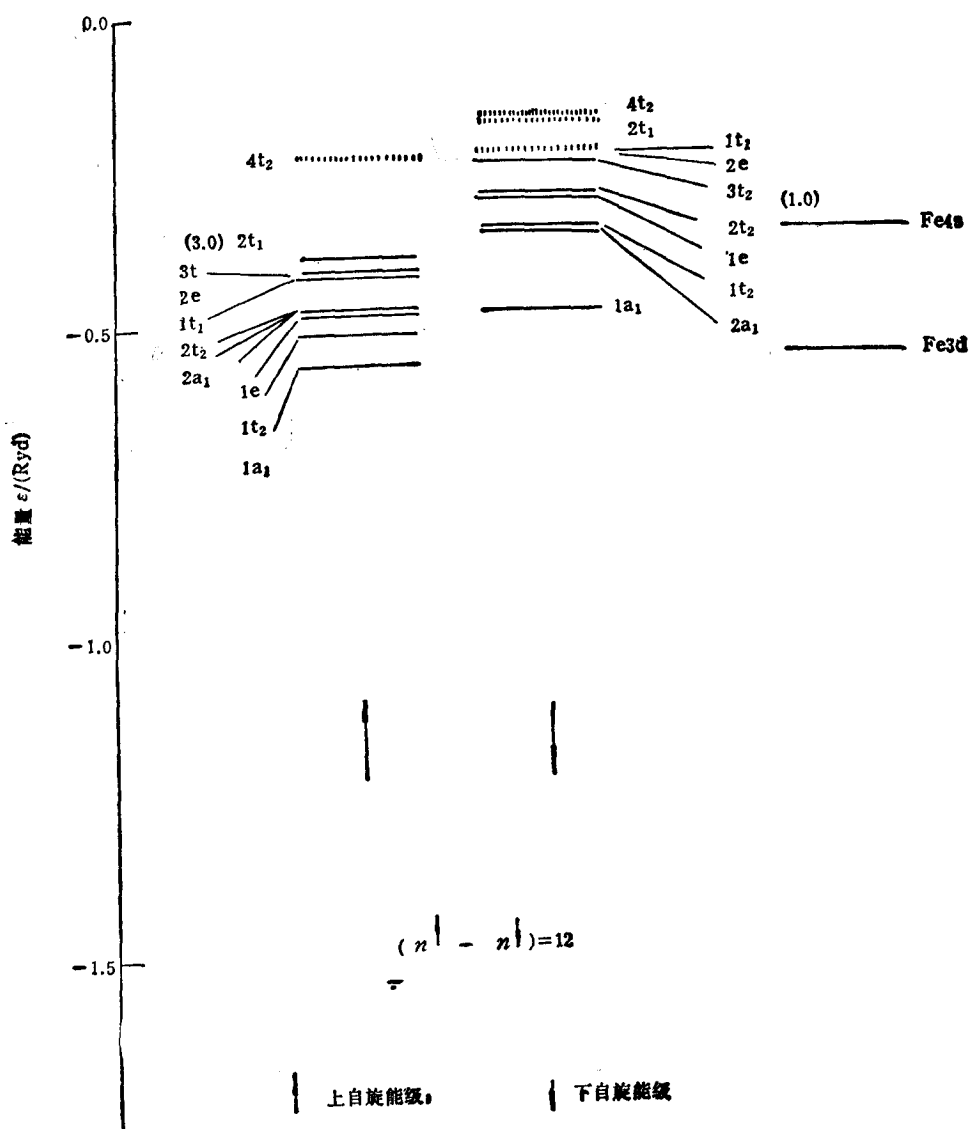
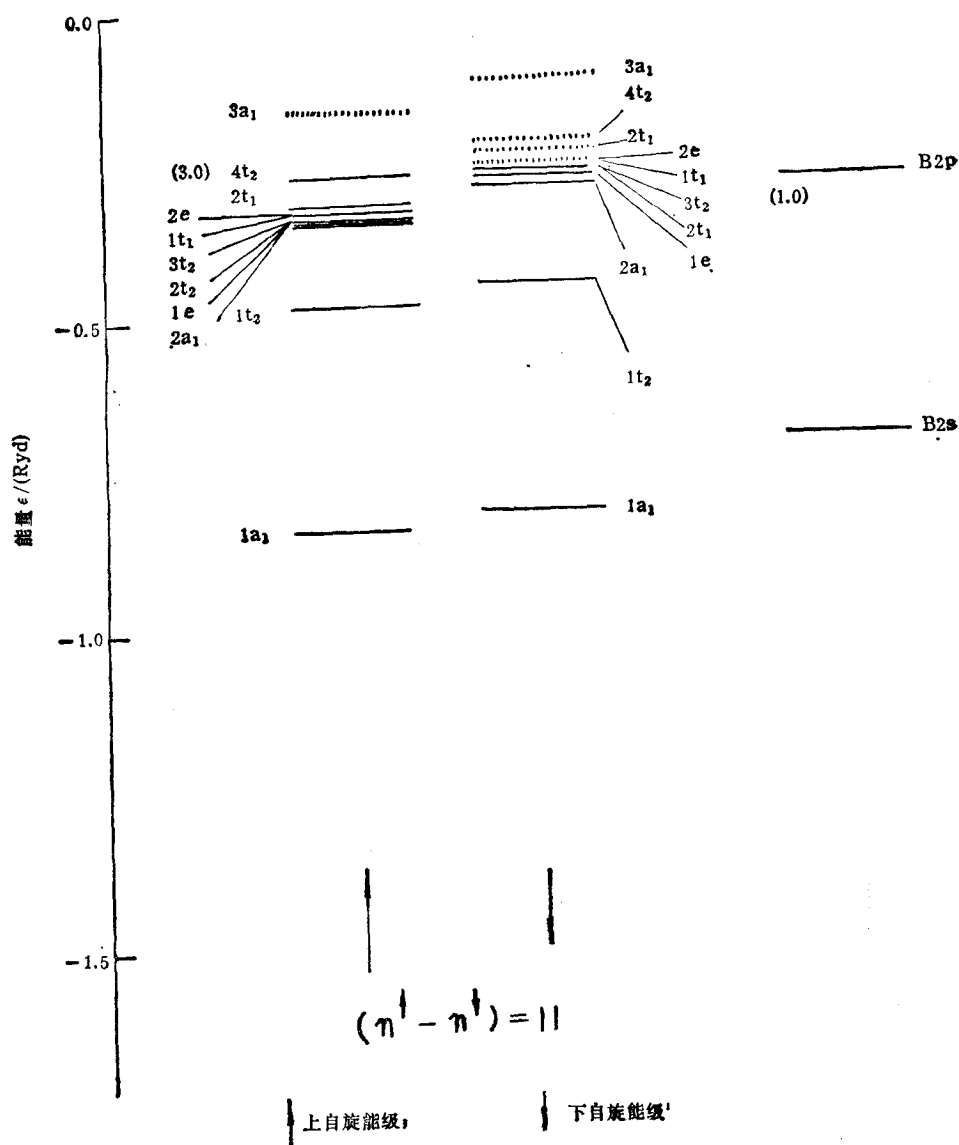


图 3 原子团 Fe_4 考虑自旋的能级图

根据以上能级分布可以计算出一些有关参量的值, 如表 2 所示, 这些值表示原子团

图4 原子团 Fe_4B 考虑自旋的能级图

Fe_4 和 Fe_4B 能级的主要特征。由这些图和表可以看到, B 原子加入后, 由于 B, Fe 原子的相互作用使能级分布展宽。虽然 d 带中一些能级有些提高, 但从整体看, 特别是 s 带中 $1a_1$ 能级有较多降低, 同时下自旋能级中 d 带底 $1t_2$ 也有一定降低, 因此提高了原子团的稳定性。实际非晶态铁硼合金的一些物理特性, 例如脆性的实验测量结果与此一致, 即铁硼合金比纯铁的脆性有较大的改善。

同时, 原子团 Fe_4 的一些能级交换分裂值, 即下、上自旋能级差值较大, 而 B 原子的加入使这些差值减少较多。例如 sp 带的交换分裂值由 1.16eV 减少到 0.45eV , 而 d 带的交换分裂值的平均值由 2.39eV 减少到 0.90eV 。这一减少导致原子团磁性原子的平均磁矩减少。根据处于上、下自旋能级的电子数 $n^{\uparrow}$ 和 $n^{\downarrow}$, 利用公式 $(n^{\uparrow} - n^{\downarrow})\mu_B/N$ 可

表 2 原子团 Fe_4 和 Fe_4B 能级与磁矩的比较

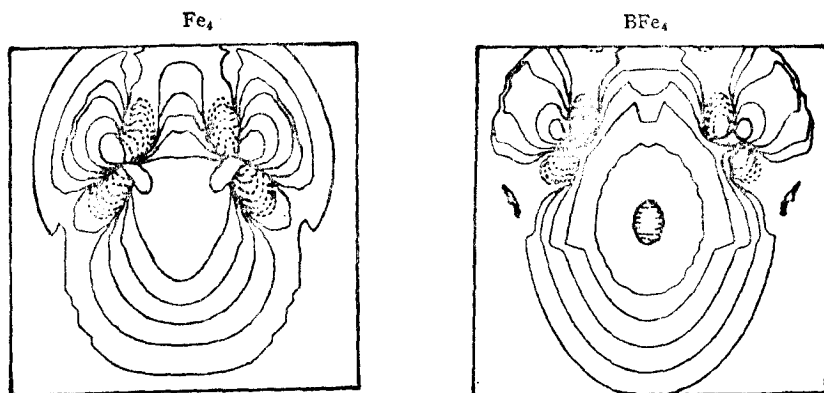
		Fe_4	Fe_4B
s 带底 [$\varepsilon_F - \varepsilon(1a_1)$]	↑	4.63*	8.00
	↓	3.47	7.57
d 带底 [$\varepsilon_F - \varepsilon(1t_2)$]	↑	3.40	3.10
	↓	1.74	2.58
d 带宽 [$\varepsilon(2t_1) - \varepsilon(1t_2)$]	↑	1.70	2.32
	↓	2.30	2.90
交换分裂范围 (d)		1.77—2.97	0.52—1.14
交换分裂平均值 (d)		2.39	0.92
交换分裂 (sp) [$\varepsilon(1a_1) - \varepsilon(1a_1')$]		1.16	0.45
原子的平均磁矩 (μ_B)	计算值	$3.00\mu_B$	$2.75\mu_B$
	实验值	$2.12\mu_B$	$2.10\mu_B^{[9]}$

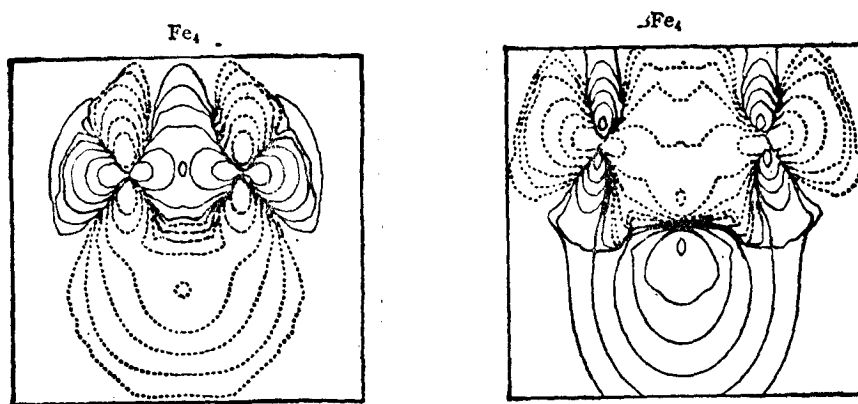
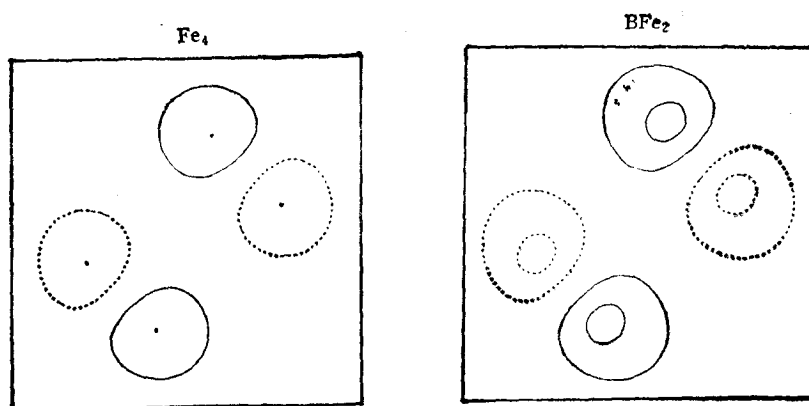
* 表中有关能量各量均以 eV 为单位

求出原子团磁性原子的平均磁矩, 式中 N 为磁性原子数, μ_B 为玻尔磁子。计算结果与对比的实验值已列入表 2 中。可以看到, B 原子的加入使原子平均磁矩有所减少, 这与交换分裂值的结果一致, 也与实验对非晶态 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 合金的测量结果相近。计算结果比实验值大, 这首先是取原子团 Fe_4B 具有四面体结构的局限性。其次这也与计算时所取 α 值、原子团中原子数较少等因素有关。

2. 能级轨道等高线图

图 5—图 7 分别给出原子团 Fe_4 和 Fe_4B 中处于能级 $1a_1$, $1t_2$ 和费密能级 $1t_1(\varepsilon_F)$ 的电子的轨道等高线图。其中能级 $1a_1$ 和 $1t_2$ 的等高线图是位于图 2 中 xoy 平面, 而能级 $1t_1$ 的等高线图是位于 xoz 平面。表 3 给出根据这些图计算所得 Fe 原子和 B 原子中

图 5 原子团 Fe_4 和 Fe_4B 的 $1a_1$ 能级轨道等高线图

图6 原子团 Fe_4 和 Fe_4B 的 $1t_2$ 能级轨道等高线图图7 原子团 Fe_4 和 Fe_4B 的 $1t_1(\epsilon_F)$ 能级轨道等高线图

电子在 I, II, III 区分布的百分比以及在每一区中时,处于 s, p, d 各态的百分比。可以看到,在 $1a_1$ 能级的轨道等高线图中, Fe_4 的大部分轨道具有 d 态的特征, B 原子的加入

表3 电子在 I, II, III 区和 s, p, d 态分布的百分比

能 级		1a ₁				1t ₂				1t ₁			
原子团	区	%	s	p	d	%	s	p	d	%	s	p	d
	I	85	20	6	74	90	3	2	95	95	0	0	100
	II	13				10				5			
	III	2				0				0			
Fe ₄ B	I	B	49	100	0	0	25	0	100	0	0	0	0
		Fe	51	36	32	33	75	15	9	76	98	0	0
	II	0				0				2			
	III	0				0				0			

改变了 d 态优先的特点。正是这种 Fe_4B 的混合态使 Fe_4B 有比 Fe_4 更高的稳定性。同时由图也看出 B 原子与 Fe 原子间的束缚作用, 即键合作用的存在, 正是这种键合作用使 $1a_1$ 能级下降较多。

可以看到, 在 $1t_2$ 能级的轨道等高线图中, B 原子加入后, 轨道基本上保持 d 态特征。而在费密能级 $1t_1$ 的轨道等高线图中, B 原子加入后, 轨道没有明显变化。

3. 态密度曲线

图 8, 图 9 分别给出原子团 Fe_4 和 Fe_4B 的电子态密度曲线, 图中上、下曲线分别对应上、下自旋能级。

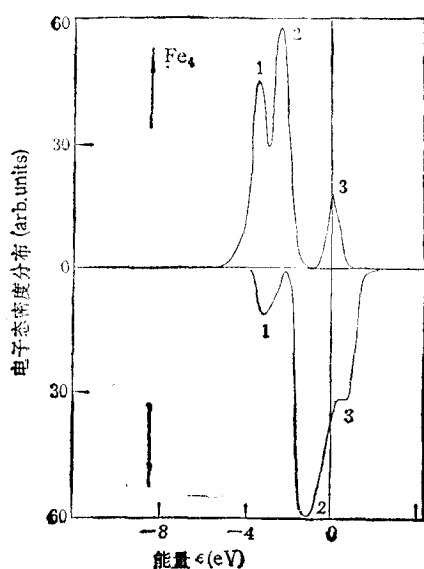


图 8 原子团 Fe_4 的电子态密度曲线

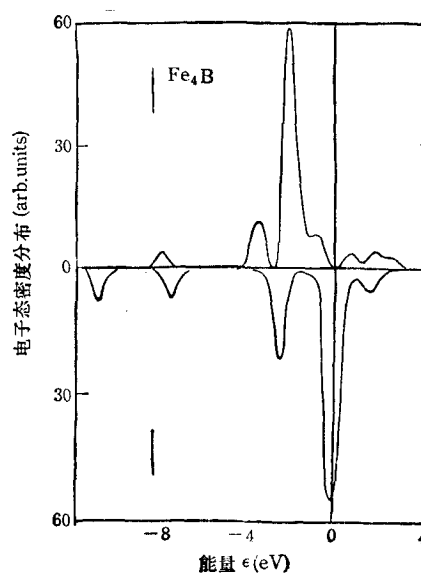


图 9 原子团 Fe_4B 的电子态密度曲线

可以看到, 态密度曲线的形状反映了能级结构的一些特征。 Fe_4 的态密度曲线分布较集中, 上、下自旋能级各有 3 个位置比较接近的峰, 上自旋能级的第 1, 2 峰与 s 带和 d 带能级对应, 两个峰有很大的重叠, 下自旋能级的第 1 峰与 $1a_1$ 能级对应, 第 2, 3 峰与其他能级对应。 B 原子的加入, 使曲线形状发生很大变化。上自旋能级的第 1, 2 峰中分裂出一与 $1a_1$ 能级对应的小峰, 且有对应于 $1a_1$ 能级较多下降的向左移动。又下自旋能级的三个峰中, 与 $1a_1$ 能级对应的第 1 峰也有对应能级下降的左移, 而且比上自旋能级的峰移动还大。同时, 原第 2 峰分出一与 $1t_2$ 能级对应的小峰, 其余部分和第 3 峰分离为左右两锐峰, 右峰较高, 位于费密能级处。总之, B 原子的加入使分布峰间隔展宽, 不仅 s 带有较大展宽, d 带也有展宽, 其中前者与有关的光电子能谱 (XPS, UPS) 和 SXS 的实验数据的解释一致^[10]。这也与由于 B 原子与 Fe 原子的键合作用提高了原子团 Fe_4B 的稳定性结论一致。同时, Fe_4 的上、下自旋能级态密度曲线差别比 Fe_4B 的要大, 这与 Fe_4 的平均原子磁矩比 Fe_4B 大的结论一致。

四、结 论

1. B 原子加入后,由于 B, Fe 原子间的键合作用,原子团的稳定性有提高,可说明相应的合金有些物理性质(例如脆性)得到改善。

2. B 原子加入后,改变原子团的磁性,能级分裂值和平均原子磁矩有所下降,可说明相应的合金磁性下降,但仍属好的磁性合金。

3. B 原子加入后,使得原先 Fe 原子的具有 d 特征的最低能态变成 Fe, B 原子的混合态,其中 Fe 原子的态具有 s, p, d 态均分的特点, B 原子的态仍为纯 s 态。

本工作系原航空工业部科学基金资助的课题。

- [1] 石双合、陈金昌、王绪威,物理学报,37(1988),1849.
- [2] 王绪威、陈金昌、石双合,物理学报,37(1988),1775.
- [3] 王绪威、石双合、陈金昌、王京汉,物理学报,38(1989),754.
- [4] R.P. Messmer, *Phys. Rev.*, B23(1981), 1616.
- [5] R.C. O'Handley, M.E. Eberhart, K. H. Johnson, N. J. Grant, *J. Appl. Phys.*, 53(1982), 8231.
- [6] J.C. Slater, *J. Chem. Phys.*, 43(1965), 228.
- [7] K. H. Johnson, *Advances in Quantum Chemistry*, 143(1973), 7.
- [8] 石双合、王绪威、陈金昌,北京航空学院学报,91(1988),45.
- [9] N.S. Kazama, T. Masumoto, M. Mitera, *J. Magn. Magn. Mater.*, 15—18(1980), 1331.
- [10] 黄胜涛等,非晶态材料的结构和结构分析,科学出版社,北京,(1987),437 页.

ELECTRONIC STRUCTURE OF ATOM CLUSTER Fe_4B

SHI SHUANG-HE WANG XU-WEI

Department of Applied Mathematics and Physics, Beijing University of Aeronautics and Astronautics,
Beijing 100083

CHEN JIN-CHANG

Department of Physics, Beijing Teachers College, Beijing 100037

(Received 18 June 1991)

ABSTRACT

Electronic structure of atom cluster Fe_4B , taken as a tetrahedron, is calculated by using the self-consistent field X_α -scattered-wave method. The energy levels, contour maps and densities of states for the atom clusters Fe_4 and Fe_4B are analyzed and compared respectively, the effect of the B atoms on the electronic structure of atom cluster Fe_4B is discussed, and some physical nature of amorphous alloy $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ is also discussed.

PACC: 6140; 6155H; 7110