

# Co<sub>n</sub>Al (n = 1—8) 合金团簇结构和磁性研究\*

吕瑾<sup>†</sup> 秦健萍 武海顺

(山西师范大学化学与材料科学学院, 临汾 041004)

(2012年8月3日收到; 2012年10月7日收到修改稿)

采用密度泛函理论中的广义梯度近似 (DFT-GGA) 对 Co<sub>n</sub>Al (n = 1—8) 合金团簇进行了系统的几何、电子结构和磁性研究. 研究表明 Al 原子倾向于与 Co 原子形成最大的成键数, 即 Al 原子均处在团簇原子拥有最大配位数的位置上. Al 掺杂后 Co<sub>n</sub>Al 团簇的稳定性减弱, 磁性降低. 磁性降低的幅度与实验上对较大 Co<sub>N</sub>Al<sub>M</sub> 团簇的磁性检测结果获得了很好地符合. 在所有 Co<sub>n</sub>Al 团簇的最稳定结构中, 除 Co<sub>4</sub>Al 外, Al 与近邻 Co 原子均呈现反铁磁性耦合. 相对于纯 Co 团簇, 非磁性 Al 元素的掺入以及 Al 掺杂后 Co 原子整体自旋极化的减弱是导致 Co<sub>n</sub>Al 团簇磁性的降低主要原因.

**关键词:** Co<sub>n</sub>Al 合金团簇, 几何结构, 磁性, 自旋极化

**PACS:** 31.15.E—, 36.40.Mr, 36.40.Cg

**DOI:** 10.7498/aps.62.053101

## 1 引言

在过去的 20 年中, 无论从基础科学还是应用科学都对由几个到成千上百个原子或分子组成的团簇表现出极大的研究热情. 在这些活跃的研究体系中, 过渡金属团簇的研究受到了广泛的关注<sup>[1,2]</sup>. 特别是纯过渡金属团簇, 由于其在高密度磁记录、催化、光学和生物医疗等领域的潜在应用前景, 大量的理论和实验研究对其几何、电子结构和磁性已经获得了较为全面的理解<sup>[3–12]</sup>. 相对于纯过渡金属团簇而言, 二元合金团簇由于几何排列、电子结构和磁有序的复杂性, 二元过渡金属合金团簇的研究相对偏少. 最近, 二元过渡金属合金团簇由于其可调控的磁性质和在新功能材料器件方面的潜在应用前景, 其可裁剪的物理化学性质倍受关注. 调整团簇掺杂元素的种类和尺寸大小获得可裁剪的新材料, 已成为团簇物理学领域一个最热门的研究课题<sup>[13–15]</sup>. 在众多合金团簇的理论和实验研究中, Co 基合金团簇是磁性物理学领域最有探索意义的体系之一. 在实验方面, 人们较早开始了 Co<sub>n</sub>Mn<sub>m</sub>, Co<sub>n</sub>V<sub>m</sub> 和 Co<sub>n</sub>V<sub>m</sub><sup>+</sup> 团簇的反应

特性研究<sup>[16,17]</sup>. 基于 Stern-Gerlach 磁偏转分子束实验, Hihara 等<sup>[18]</sup> 对 Co<sub>n</sub>Bi<sub>m</sub> 团簇进行了磁性实验研究, 研究发现含有铁磁性 Co<sub>n</sub> 核的分离结构被 Bi 原子包围. 最近, Knickelbein<sup>[19]</sup> 研究了中等尺度 Co<sub>n</sub>Mn<sub>m</sub> (n + m = 11—29) 团簇的磁性质, 指出通常 Co<sub>m</sub>Mn<sub>n</sub> 团簇的磁矩类似于含相同原子数目的 Co 团簇, 在 n + m = 11—14 时, 大于相应的 Co 团簇. Yin 等<sup>[13,20]</sup> 对 Co<sub>N</sub>Mn<sub>M</sub>, Co<sub>N</sub>V<sub>M</sub> 和 Co<sub>N</sub>Al<sub>M</sub> (N ≤ 60, M ≤ N/3) 团簇进行了磁性检测, 发现在这个比例范围, 掺杂 Mn 磁性提高, 掺杂 V 和 Al 磁性降低, 而且磁性提高不依赖于团簇的成分和大小. 总体上讲, 采用 Stern-Gerlach 磁偏转分子束实验, 团簇的磁性已经获得了成功地检测. 然而, Stern-Gerlach 磁偏转实验对团簇其他性质如几何和电子结构提供了很弱的信息, 受最近 Stern-Gerlach 磁偏转分子束实验的启发, CoMn 和 CoV 团簇的一些理论研究已经实施<sup>[21–24]</sup>. 而在我们的知识体系下, 富 Co 的 CoAl 合金团簇的磁性理论研究还尚未见报. 在本文中, 为了进一步理解 CoAl 合金团簇几何、电子结构与磁性之间的相互关系, 基于密度泛函理论广义梯度近似 (DFT-GGA), 我们对 Co<sub>n</sub>Al (n = 1—8) 合金团簇进行了系统的理论研究, 确定 Al 掺杂

\* 山西省青年科技研究基金 (批准号: 2012021020-1) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: lvjin\_sxnu@yahoo.com.cn

Co 团簇的最佳位置和其磁性耦合性质, 揭示 Al 掺杂 Co 团簇的电子结构是如何影响其磁学性质, 最终对  $\text{Co}_n\text{Al}$  合金团簇的磁性起源提供一个全面的理解.

## 2 计算方法

本文所有的计算均是在密度泛函水平下使用 Accelrys 公司的 Materials Studio DMOL<sup>3</sup> 软件包完成 [25], 交换相关势采用广义梯度近似 (GGA) 下的 PW91 函数 [26]. 所有计算均是在 Medium 网格散点下完成的, 采用带极化函数的双数值原子基组 (DNP) 进行全电子计算, 采用默认的 5.5 Å 作为截止半径. 自洽过程以体系的能量和电荷密度分布是否收敛为依据, 精度均优于  $1 \times 10^{-5}$  a.u., 梯度和位移的收敛精度优于 0.004 Å 和 0.005 Å, 对于能量的收敛精度优于  $2.0 \times 10^{-5}$  a.u.. 在所有结构优化, 能量和磁性计算中,  $5 \times 10^{-4}$  a.u. 轨道缺省占据 (smearing) 参数被应用. 在几何优化的过程中, 我们考虑了大量的起始构型包括线型、平面和三维结构, 最大可能地发现合金团簇的真正基态结构. 首先, 基于 Co 和其他 3d 过渡金属团簇先前的理论研究, 确定纯 Co 团簇的低能量结构, 并选择这些低能量结构作为合理的起始构型. 第二步, 在这些起始构型的基础上, 我们尝试用 Al 原子在  $\text{Co}_{n+1}$  团簇的不同位置上替换 Co 原子或者是放置 Al 原子在  $\text{Co}_n$  团簇每个可能的位置, 同时也参考了  $\text{Co}_n\text{Mn}$ ,  $\text{Co}_n\text{V}$ ,  $\text{Co}_n\text{Fe}$ ,  $\text{Sc}_n\text{Al}$  和  $\text{Y}_n\text{Al}$  团簇的一些几何结构 [22,23,27–29]. 按照这种方式我们构造了大约 150 个候选结构, 而且在没有对称性限制的条件下, 我们放松几何结构来发现团簇的真正基态几何构型. 最后, 对每个几何结构, 我们首先允许总磁矩 (自旋度) 在 DMOL<sup>3</sup> 软件的自动设置下被优化到最佳状态 ( $S_z$ ), 接着我们考虑设置它的近邻态 ( $S_z \pm 2$ ) 或更大范围的自旋态进行再次优化, 这两步可以确保我们所获得的自旋态是团簇的最低能量态. 最终, 我们对所有可能的低能量异构体实施了频率计算, 确保它们是真正的基态结构. 团簇原子的净电荷和局域磁矩通过 Mulliken 布居分析来获得.

为了检验我们计算方法的有效性, 首先对  $\text{Co}_2$  和  $\text{Al}_2$  团簇进行了测试, 如表 1 所示, 计算给出了团簇二聚体的键长、平均每原子结合能和磁矩, 仅有  $\text{Co}_2$  的结合能与实验有出入. 关于  $\text{Co}_2$  的结合能, 理论预测和实验结果一直存在争议 [7,12]. 其余都很

好地符合先前的理论计算和实验研究 [12,30–32]. 所有的这些数据表明我们研究  $\text{Co}_n\text{Al}$  ( $n = 1–8$ ) 团簇所使用的方法是有效可靠的.

表 1 Co 和 Al 二聚体的键长、平均结合能、总磁矩 (包括先前理论计算、实验值和目前的理论计算)

		$R/\text{Å}$	$BE/(\text{eV}/\text{atom})$	$M/\mu_B$
$\text{Co}_2$	本工作	2.124	2.85	4
	文献 [12]	2.123	2.74	4
	文献 [30]	2.310	1.72	4
$\text{Al}_2$	本工作	2.485	0.92	2
	文献 [31]	2.54	0.904	2
	文献 [32]	2.56	$0.78 \pm 0.08$	

## 3 结果和讨论

### 3.1 $\text{Co}_n\text{Al}$ ( $n = 1–8$ ) 团簇的结构

$\text{Co}_n\text{Al}$  合金团簇的基态和其低能量态的几何结构、对称性、磁矩和相对于基态的能量差值 ( $\Delta E$ ) 在图 1 中列出.

$\text{CoAl}$  基态的总磁矩为  $2 \mu_B$ , 键长 2.471 Å, 大于  $\text{Co}_2$  的键长 2.124 Å 却小于  $\text{Al}_2$  的键长 2.485 Å,  $\text{CoAl}$  的平均结合能 2.18 eV 也在  $\text{Co}_2$  和  $\text{Al}_2$  的平均结合能之间 (2.85 eV, 0.92 eV). 对于  $\text{Co}_2\text{Al}$  而言, 其结构与  $\text{Co}_3$  团簇类似, 最低能量结构是一个总磁矩为  $5 \mu_B$  的双等边三角形; 亚稳态与基态结构相同, 有一个  $3 \mu_B$  的总磁矩, 能量上较基态仅仅高 0.040 eV, 很大程度上可以认为是其最稳定结构的能量简并态, 表明  $\text{Co}_2\text{Al}$  团簇具有磁性双稳态的特征.  $\text{Co}_3\text{Al}$  团簇的基态结构是一个总磁矩为  $6 \mu_B$  的弯曲四面体, 它的对称性为  $C_1$ ; 与  $\text{Co}_2\text{Al}$  团簇相似,  $\text{Co}_3\text{Al}$  团簇也有一个总磁矩为  $8 \mu_B$  的磁性双稳态, 仅仅与基态能量相差 0.020 eV. 在确定  $\text{Co}_4\text{Al}$  团簇的过程中, 我们考虑了两种不同的起始构型, 三角双锥和单四棱锥, 其最低能量结构为三角双锥结构, 且 Al 原子在棱锥中间的三角形平面上, 它的总磁矩为  $9 \mu_B$ ; 另一个三角双锥异构体较基态在能量欠稳定 0.180 eV, 但其具有不同的磁性 ( $7 \mu_B$ ); Al 原子在四棱锥顶点位置的异构体有  $9 \mu_B$  的磁矩, 能量上较基态高 0.264 eV. 对于  $\text{Co}_5\text{Al}$  团簇, 我们考虑了八面体、带帽三角双锥和五棱锥三种结构, 最稳定的结构是一个  $C_s$  对称性的八面体构型, 它有  $10 \mu_B$  的总磁性. 这个基态结构与  $\text{Co}_5\text{Mn}$  团簇的最稳定结构完全相同, 均有  $C_s$  的对称性 [22].  $C_{4v}$  对称性的八

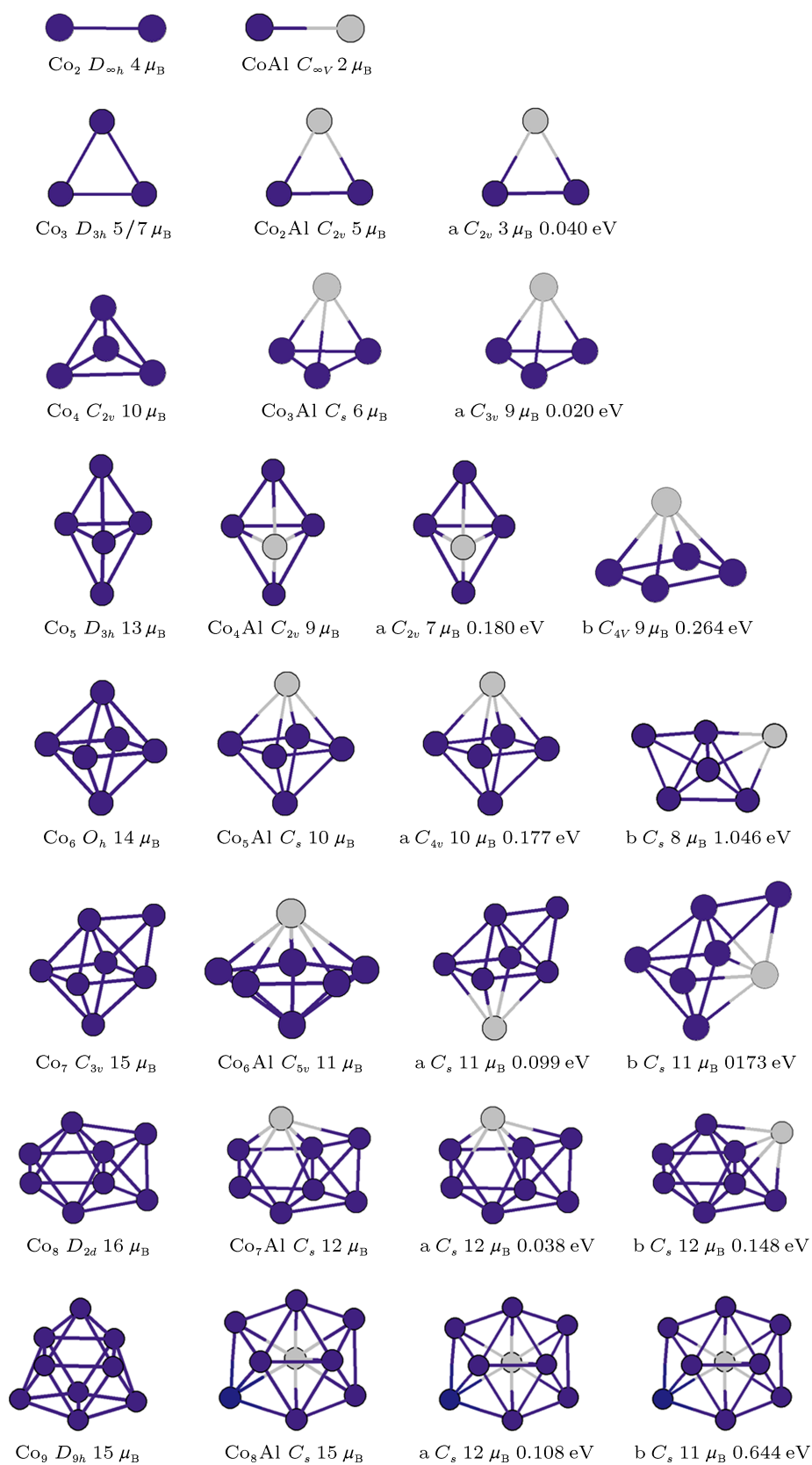


图1  $\text{Co}_{n+1}$  和  $\text{Co}_n\text{Al}$  ( $1 \leq n \leq 8$ ) 团簇的最稳定结构和  $\text{Co}_n\text{Al}$  团簇的 2 个低能量态 (a, b), 以及它们的对称性、总磁矩以及与基态的相对能量. 蓝色和灰色小球分别代表 Co 和 Al 原子

面体在能量上比基态高 0.177 eV, 但有相同的磁性 (10  $\mu_B$ ). 带帽三角双锥和五棱锥这两种结构的优化计算结果表明其均是能量的欠优越构型.  $\text{Co}_6\text{Al}$  团簇的最低能量结构不同于  $\text{Co}_7$  团簇, 基态结构是 Al 原子在顶点位置的五角双锥, 它有 11  $\mu_B$  的总磁矩. 亚稳态为带帽八面体, Al 原子在无相邻帽原子的八面体顶点, 能量上较基态欠优越 0.099 eV. Al 原子与帽原子相邻的带帽八面体在能量上高 0.173 eV. 这两个态均有 11  $\mu_B$  的总磁矩.  $\text{Co}_7\text{Al}$  团簇的三个低能量态构型完全相同, 都为双帽八面体, 仅 Al 原子所处位置不同, 它们都有 12  $\mu_B$  的总磁矩. 亚稳态与基态属于能量简并态, 仅构型的放松程度存在差别.  $\text{Co}_8\text{Al}$  团簇是我们在目前研究中考虑的最大尺寸, 它与  $\text{Co}_9$  团簇的基态结构不同, 是一个  $C_s$  对称性的双帽五角双锥, 总磁矩为 15  $\mu_B$ ; 其他两个低能量异构体与基态有相同的几何结构, 但有不同的磁性, 分别为 13  $\mu_B$  和 11  $\mu_B$ .

从以上分析看,  $\text{Co}_n\text{Al}$  ( $n = 1-5, 7$ ) 团簇的最稳定结构均类似于相应的  $\text{Co}_{n+1}$  团簇,  $\text{Co}_6\text{Al}$  和  $\text{Co}_8\text{Al}$  的基态结构倾向于形成五角双锥构型, 这主要是因为  $\text{Co}_n\text{Al}$  合金团簇中, Al 原子倾向于与 Co 原子形成最大的成键数, 即 Al 原子均处在团簇原子拥有最大配位数的位置上. 这一点完全与  $\text{Ni}_n\text{B}$  和  $\text{Ni}_n\text{Sn}$  的研究结果相符合 [33,34].

### 3.2 $\text{Co}_n\text{Al}$ ( $n = 1-8$ ) 团簇的结合能和相对稳定性

$\text{Co}_n\text{Al}$  和  $\text{Co}_{n+1}$  团簇最低能量结构的平均结合能随尺寸大小的变化已经被显示在图 2 中, 这里  $\text{Co}_n\text{Al}$  团簇的结合能被定义为

$$E_b(n) = [nE_t(\text{Co}) + E_t(\text{Al}) - E_t(\text{Co}_n\text{Al})]/(n+1), \quad (1)$$

在此,  $E_t$  代表相应团簇和原子的总能量. 从图 2 可以看出, 随着团簇的增大,  $\text{Co}_n\text{Al}$  和  $\text{Co}_{n+1}$  结合能在稳步提升. 这意味着团簇在其生长过程中可以持续地获得能量. 很明显在起始阶段  $n = 1-5$  时, 结合能迅速提高; 当  $n$  从 6 到 8 时, 结合能缓慢提高, 表现明显的收敛趋势, 而且从总体上看,  $\text{Co}_{n+1}$  团簇的结合能明显的大于  $\text{Co}_n\text{Al}$  团簇, 说明 Al 掺杂以后团簇的稳定性下降. 这主要是因为组成合金团簇的相应体材料内聚能有明显的差异, Co 体材料的内聚能 4.39 eV/atom 明显大于 Al 体材料结合能 3.39 eV/atom [35]. 相应二聚体的实验和理论计算也符合

这一趋势 [12,30-32]. 我们计算二聚体结合能的变化趋势为  $\text{Co}_2 > \text{CoAl} > \text{Al}_2$  (2.85 > 2.18 > 0.92 eV), 随着  $\text{Co}_n\text{Al}$  团簇尺寸的逐渐增大, CoAl 成键数也在增大, 其结合能总是小于相应的  $\text{Co}_{n+1}$  团簇.

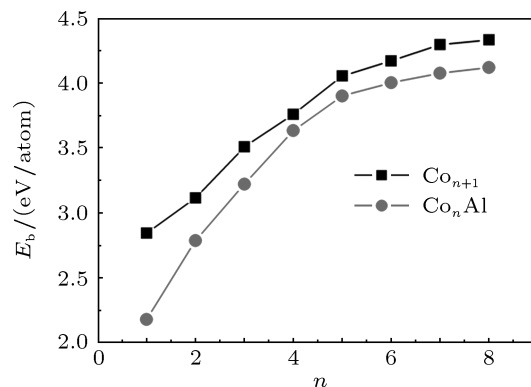


图 2  $\text{Co}_{n+1}$  和  $\text{Co}_n\text{Al}$  团簇最稳定结构的平均结合能随尺寸大小的变化

为了进一步研究团簇的相对稳定性, 我们研究了团簇的二次能量差分  $\Delta_2 E(n)$ . 能量二次差分定义如下:

$$\Delta_2 E(n) = E[\text{Co}_{n+1}\text{Al}] + E[\text{Co}_{n-1}\text{Al}] - 2E[\text{Co}_n\text{Al}], \quad (2)$$

其中,  $E$  代表团簇基态的总能量. 从图 3 中可以看出, 两个体系的能量二次差分曲线在  $n = 6$  处有个明显的尖峰, 这说明团簇  $\text{Co}_6$  与  $\text{Co}_5\text{Al}$  较它们各自的近邻更加稳定.  $\text{Co}_6$  团簇相对高的稳定性也出现在先前的理论研究中 [7,12,22]. 这种特殊的高稳定性可能主要起源于  $\text{Co}_6$  团簇紧凑的正八面体结构. 单掺杂  $\text{Co}_6$  团簇相对高的稳定性也出现在  $\text{Co}_5\text{Mn}$  和  $\text{Co}_5\text{V}$  团簇中 [22], 进一步说明我们所获得的最低能量结构是可靠的.

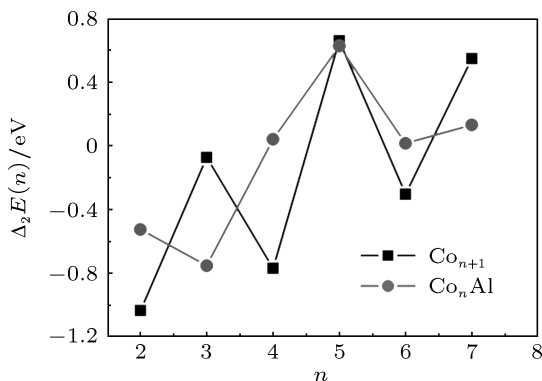


图 3  $\text{Co}_n\text{Al}$  和  $\text{Co}_{n+1}$  团簇最稳定结构的二次差分随尺寸大小的变化

HOMO 和 LUMO 能级间的能隙是表征小团簇电子结构和稳定性的重要参数,  $E_{\text{gap}}$  的大小反应了

电子从占据轨道向空轨道发生跃迁的能力,在一定程度上代表与小分子发生化学反应的能力,较高的能隙意味着需要较高的能量改变团簇的电子结构,因而团簇将有较高的稳定性或较低的化学活性.如图4所示,可能由于主族元素 Al 掺杂过渡金属 Co, CoAl 团簇表现一个特别大的带隙 1.284 eV,之后带隙迅速降低, Co<sub>2</sub>Al 和 Co<sub>3</sub>Al 团簇有相对小的带隙. Co<sub>4</sub>Al, Co<sub>5</sub>Al 和 Co<sub>6</sub>Al 团簇的带隙又有所提高,而且相对比较稳定;之后随着 Co-Co 和 Co-Al 成键数目的增多,带隙减小,表现明显的金属行为<sup>[36]</sup>.为了进一步探究 Co<sub>2</sub>Al 和 Co<sub>3</sub>Al 团簇带隙又迅速降低的原因.在图5中,我们给出 Co<sub>n</sub>Al 团簇基态结构的最高占据轨道 (HOMO) 和最低空轨道 (LUMO),在图中我们可以看到,在 Co<sub>2</sub>Al 和 Co<sub>3</sub>Al 团簇的 HOMO 轨道中, Al 原子的 *P* 轨道与近邻的 Co 原子 *d<sub>xy</sub>* (Co<sub>2</sub>Al) 和 *d<sub>z<sup>2</sup></sub>* (Co<sub>3</sub>Al) 轨道有很明显的成键相互作用,即发生了 *d-p* 杂化,而其它团簇 HOMO 轨道中的 Al 原子与近邻 Co 原子没有相互作用.因此导致其带隙有一个很明显的降低.

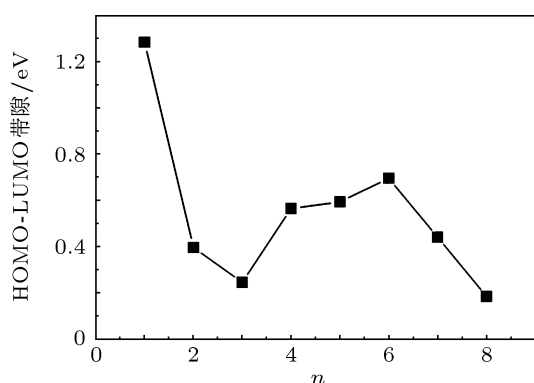


图4 Co<sub>n</sub>Al 团簇最稳定结构的 HOMO-LUMO 带隙随尺寸大小的变化

### 3.3 Co<sub>n</sub>Al (*n* = 1—8) 团簇的磁性

在过渡金属合金团簇的研究中,其磁性一直都倍受关注.图6给出了 Co<sub>n</sub>Al 和 Co<sub>n+1</sub> 团簇总磁矩随尺寸大小的变化关系.由图中可以看出,从 Co<sub>2</sub> 到 Co<sub>5</sub>,团簇总磁矩随尺寸的增幅均为 3 μ<sub>B</sub>, Co<sub>5</sub> 团簇之后增幅降为 1 μ<sub>B</sub>.而 Co<sub>n</sub>Al 团簇总磁矩随尺寸的增幅在 3 和 1 μ<sub>B</sub> 之间交替变化,在 *n* = 4—7 时,随尺寸的增幅稳定在 1 μ<sub>B</sub>.其次,Al 掺杂 Co 团簇后,磁性明显降低.当 *n* = 1, 2 和 8 时,Al 掺杂后总磁性降低 2 μ<sub>B</sub>;当 *n* = 3—7 时,Al 掺杂后总磁性降低 4 μ<sub>B</sub>.其实对于 *n* = 2,由于 Co<sub>2</sub>Al 团簇有两

个最低能量简并态,磁矩分别为 5 和 3 μ<sub>B</sub>,在很大程度上也可以认为 Al 掺杂后磁性降低 4 μ<sub>B</sub>.这一磁性变化特征几乎完全重现了文献 [20] 中 Co<sub>N</sub>Al<sub>M</sub> (*N* ≤ 60, *M* ≤ *N*/3) 团簇的磁性检测结果,即在这个尺寸下,每增加一个 Al 原子,磁性降低 3.9 μ<sub>B</sub>.图7中 Co<sub>n</sub>Al 和 Co<sub>n+1</sub> 团簇原子的局域自旋密度差异也可以进一步的佐证 Al 掺杂后团簇磁性降低.对于 *n* = 3—7, Co<sub>n+1</sub> 团簇原子的局域自旋密度体积饱满圆实,而 Co<sub>n</sub>Al 团簇 Co 原子局域自旋密度相对偏小瘦弱,因此 Co 原子的局域磁矩减小.

为了进一步探究 Co<sub>n</sub>Al 团簇磁性降低的起源,我们对其局域磁矩和影响因素进行了仔细分析.图7给出了 Co<sub>n</sub>Al 团簇基态原子的局域磁矩,从图中可以看出,除 Co<sub>4</sub>Al 团簇 Al 与相邻 Co 原子呈铁磁性耦合外,其余团簇均呈反铁磁性耦合.而且 Al 原子的局域磁矩均相对较小,在 -0.1—0.4 μ<sub>B</sub> 左右. Al 原子掺杂以后,如表2所示,在 *n* = 3—7 之间,Co 原子的平均磁矩明显减小,说明总磁性的降低一部分来自非磁性的 Al 本身提供较小的反磁性,另一部分来自 Al 掺杂后,影响了 Co 原子整体的自旋极化.为了证实这一点,我们以 Co<sub>3</sub>Al, Co<sub>5</sub>Al 和 Co<sub>7</sub>Al 团簇为代表计算了 Co 原子的 *d* 电子自旋极化,并与相应的 Co<sub>4</sub>, Co<sub>5</sub> 和 Co<sub>8</sub> 进行了比较.*d* 电子的自旋极化通常定义为<sup>[37]</sup>

$$P = N_{d\uparrow} - N_{d\downarrow} / N_{d\uparrow} + N_{d\downarrow}, \quad (3)$$

其中 *N<sub>d</sub>*↑ 代表 Co 原子自旋向上的 *d* 电子数, *N<sub>d</sub>*↓ 代表 Co 原子自旋向下的 *d* 电子数, *N<sub>d</sub>*↑ + *N<sub>d</sub>*↓ 代表 Co 原子 *d* 轨道的电子数.图8给出了 Co<sub>3</sub>Al, Co<sub>5</sub>Al 和 Co<sub>7</sub>Al 团簇各自 Co 原子 *d* 电子的自旋极化.从图中可以看出,Al 掺杂 Co 团簇后,与 Al 相邻 Co 原子 *d* 电子的自旋极化明显小于相应 Co 团簇的 Co 原子.其次我们分析了两个体系的平均键长(见表3).众所周知,过渡金属团簇的磁性对原子的局域环境特别敏感.如团簇的对称性、原子间距离和配位数对其磁性有很重要的影响.对称性越高、原子间距离越大、配位数越小,其磁性就越大<sup>[38]</sup>.从表3可以看出,Al 掺杂以后,Co<sub>n</sub>Al 团簇的平均键长均有不同程度的提高,结构较 Co<sub>n+1</sub> 团簇明显放松,Co 原子的局域磁性应该有所提高,但其磁性仍然降低.说明非磁性 Al 掺杂致使 Co 原子整体的自旋极化能力减弱是影响磁性主要因素.这一点与 Mn 掺杂 Co 团簇完全不同<sup>[22]</sup>.

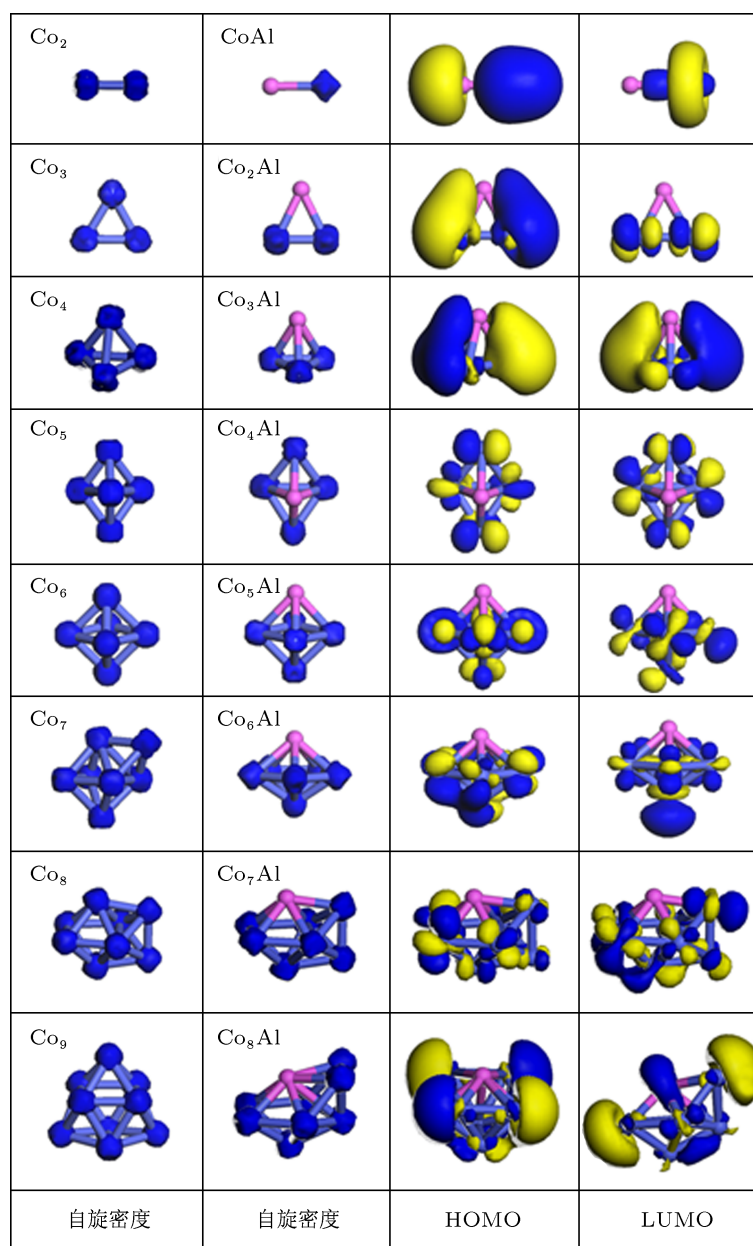


图5 Co<sub>n+1</sub> 团簇最稳定结构的原子局域自旋密度, Co<sub>n</sub>Al 团簇最稳定结构的 HOMO, LUMO 和其原子局域自旋密度. (HOMO 和 LUMO 的等密度面值是 0.03 a.u., 自旋密度的等密度面值是 0.5 a.u.)

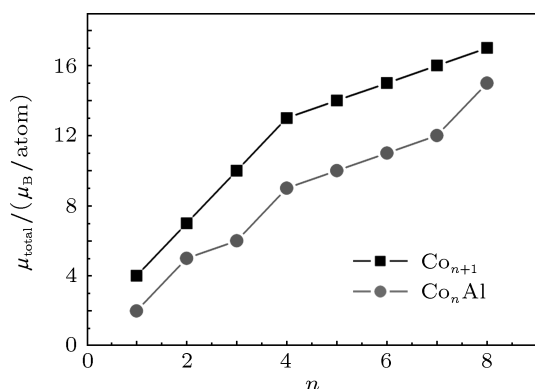


图6 Co<sub>n</sub>Al 和 Co<sub>n+1</sub> 团簇最稳定结构的总磁矩随尺寸大小的变化

在以上磁性分析的基础上, 我们也可以从 Al 和 Co 的价电子结构对磁性降低进行定性分析, Co 和 Al 原子的价电子结构分别为  $3d^74s^2$ ,  $3s^23p^1$ , 即它们的自由原子磁矩分别为 3 和  $1 \mu_B$ . 在 Co<sub>n</sub>Al 合金团簇中, Al 与近邻 Co 原子为反铁磁性耦合, Co<sub>n</sub> 团簇中 Co 均为铁磁性耦合. 根据洪特规则, Co<sub>n+1</sub> 和 Co<sub>n</sub>Al 团簇的未成对电子数分别为  $3n+3$ ,  $3n-1$ . 因此去掉一个 Co 原子磁性减小  $3 \mu_B$ , 增加一个 Al 原子, 由于反铁磁性耦合, 磁性进一步减小  $1 \mu_B$ , Al 原子替代 Co 整个过程磁性降低  $4 \mu_B$ , 这完全与实验上对较大 Co<sub>N</sub>Al<sub>M</sub> 团簇的磁性检测相符

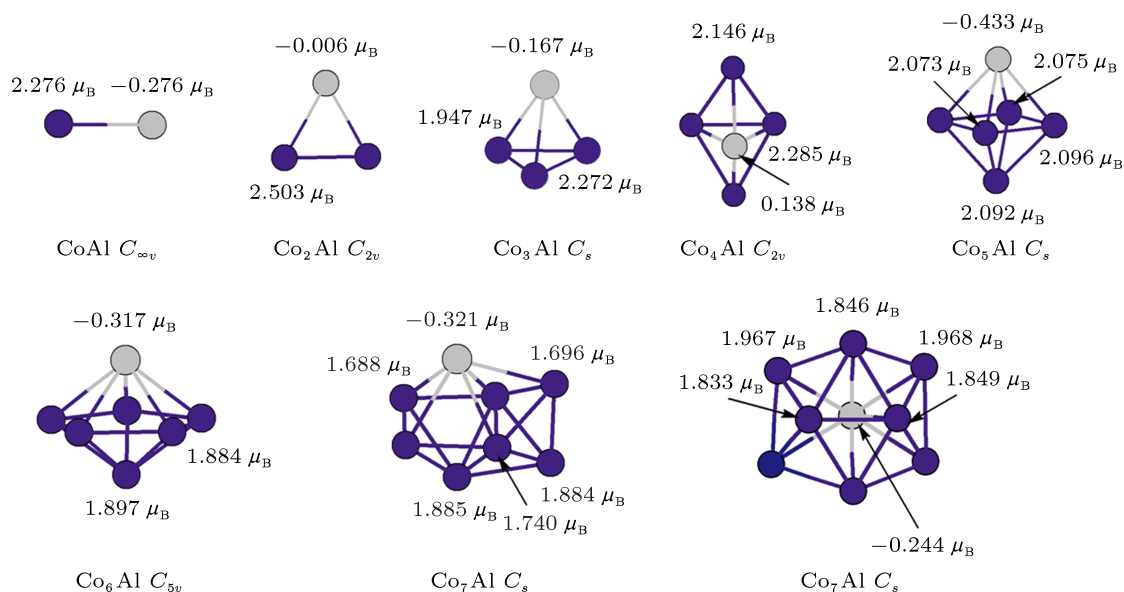


图7  $\text{Co}_n\text{Al}$  团簇最稳定结构原子的局域磁矩

表2  $\text{Co}_n\text{Al}$  和  $\text{Co}_{n+1}$  团簇最稳定结构的平均磁矩

团簇	1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{Co}_{n+1}$	$2 \mu_B$	$2.33 \mu_B$	$2.5 \mu_B$	$2.6 \mu_B$	$2.33 \mu_B$	$2.14 \mu_B$	$2 \mu_B$	$1.89 \mu_B$
$\text{Co}_n\text{Al}$	$2.28 \mu_B$	$2.50 \mu_B$	$2.06 \mu_B$	$2.21 \mu_B$	$2.08 \mu_B$	$1.89 \mu_B$	$1.76 \mu_B$	$1.90 \mu_B$

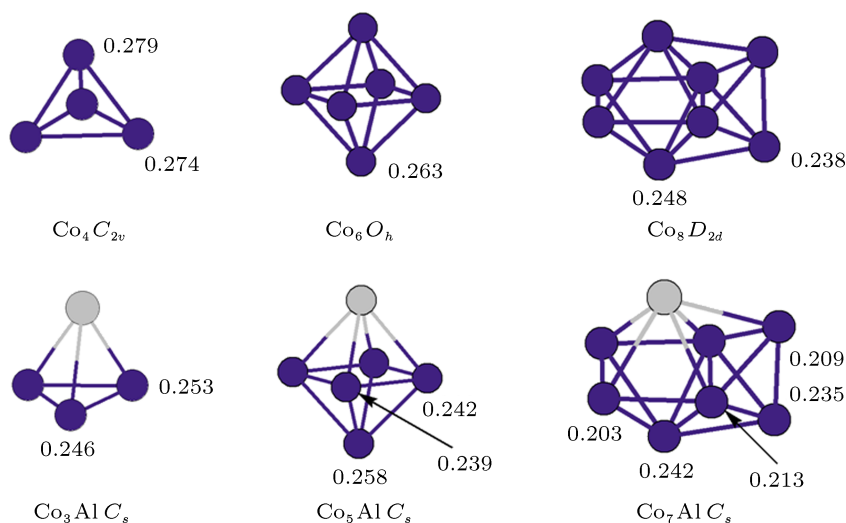


图8  $\text{Co}_3\text{Al}$ ,  $\text{Co}_5\text{Al}$  和  $\text{Co}_7\text{Al}$  团簇各自 Co 原子 d 电子的自旋极化

合<sup>[20]</sup>. 另外, 为了进一步洞察  $\text{Co}_n\text{Al}$  合金团簇的磁性特征, 我们选择极具代表的  $\text{Co}_5$  和  $\text{Co}_4\text{Al}$  团簇对其 s-, p- 和 d- 的分态密度 (PDOS) 进行分析. 图 9 给出了  $\text{Co}_5$ ,  $\text{Co}_4\text{Al}$ ,  $\text{Co}_5/\text{Co}$  和  $\text{Co}_4\text{Al}/\text{Co}$  的分态密度 (PDOS) 图. 自旋向上 (即多数自旋) PDOS 为正

值; 自旋向下 (即少数自旋) PDOS 为负值. 团簇的费米能级以垂直的实线显示在 0 处. 从图中可以很清晰地看到, 团簇电子在费米面以下主要来自 d 电子态, 而 s, p 态的贡献很少, 仅提供少量的净自旋. 一般而言, 团簇电子自旋向上与自旋向下带之间的相

对位移可以指示团簇电子的自旋交换劈裂程度,而且,态密度的自旋交换劈裂程度愈大,团簇的自旋极化就愈强,磁性就愈大<sup>[39]</sup>.如图9所示,低于费米能级以下,自旋向上电子的积分面积明显大于自旋向下电子的积分面积,显示强的不均匀对称,而且自旋向上与向下的d电子带均存在明显的相对位移,表现很强的自旋交换劈裂.这完全与二者拥有强的磁性相自治.另外,在图中我们发现Co<sub>5</sub>团簇d电子的自旋交换劈裂(2.89 eV)明显大于Co<sub>4</sub>Al的自旋劈裂(2.47 eV);Co<sub>5</sub>团簇三角双锥三角形平面

上Co原子的自旋劈裂值(2.89 eV)也较相应Co<sub>4</sub>Al上的Co原子大(2.43 eV).这进一步说明Al掺杂后相邻Co原子的自旋劈裂值减小,自旋极化降低.而且Co<sub>5</sub>团簇d电子的自旋劈裂值与Co<sub>4</sub>Al的自旋劈裂值之比2.89:2.47等于1.17:1,非常接近其相应平均磁矩之比2.6:2.21等于1.18:1,Co<sub>4</sub>Al的自旋劈裂值与平均磁矩之比为2.89/2.6=1.11,Co<sub>5</sub>的自旋劈裂值与平均磁矩之比为2.47/2.21=1.12,这完全符合自旋劈裂值与平均磁矩之比接近于1的规律<sup>[40,41]</sup>.

表3 Co<sub>n</sub>Al和Co<sub>n+1</sub>团簇最稳定结构的平均键长

团簇	1	2	3	4	5	6	7	8
Co <sub>n+1</sub>	2.124 Å	2.217 Å	2.389 Å	2.362 Å	2.304 Å	2.360 Å	2.357 Å	2.351 Å
Co <sub>n</sub> Al	2.471 Å	2.392 Å	2.398 Å	2.381 Å	2.385 Å	2.366 Å	2.369 Å	2.395 Å

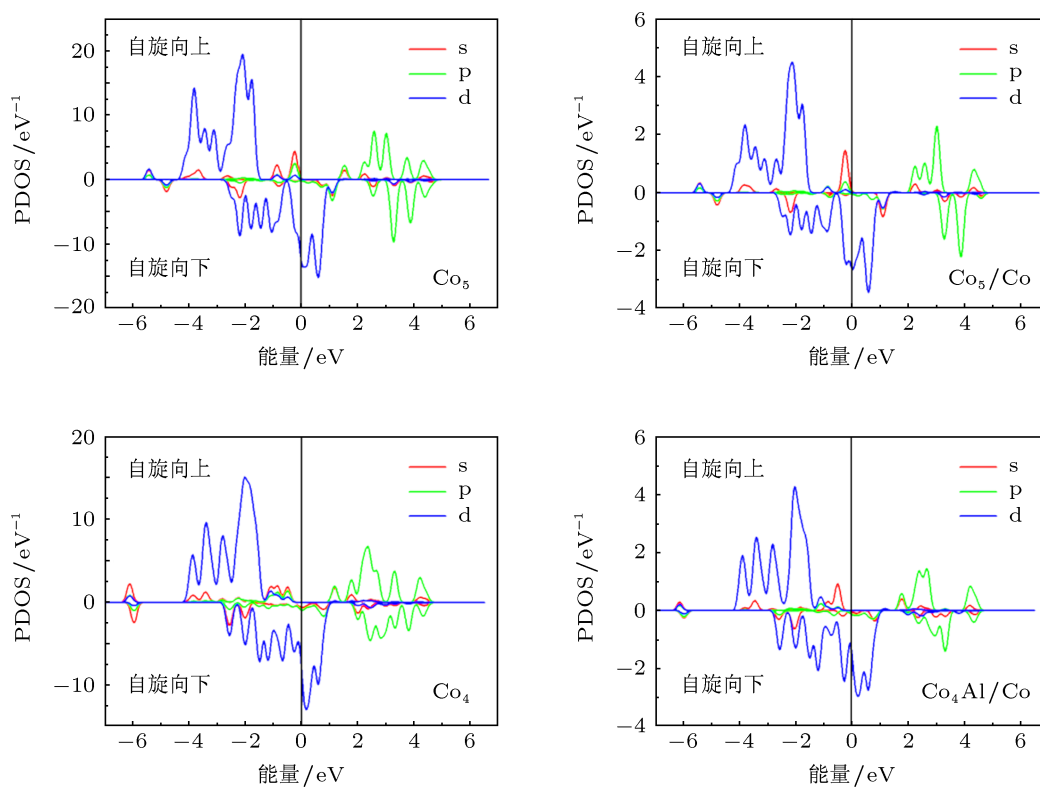


图9 计算给出Co<sub>5</sub>, Co<sub>4</sub>Al, Co<sub>5</sub>/Co和Co<sub>4</sub>Al/Co的分态密度图(PDOS),展宽宽度为0.1 eV

## 4 结论

总之,在DFT-GGA方法下,我们对Co<sub>n</sub>Al(n=1—8)合金团簇进行了系统的几何、电子结构和磁性研究.研究结果表明Al原子倾向于与Co原子

形成最大的成键数,即Al原子均处在团簇原子拥有最大配位数的位置上.Co<sub>n</sub>Al(n=1—5,7)团簇的最稳定结构类似于相应的Co<sub>n+1</sub>团簇;Co<sub>6</sub>Al和Co<sub>8</sub>Al的基态结构倾向于形成五角双锥构型.Al掺杂后Co<sub>n</sub>Al团簇的稳定性减弱,磁性降低.磁性降



低的幅度与实验上对较大  $\text{Co}_N\text{Al}_M$  团簇的磁性检测结果获得了很好地符合<sup>[20]</sup>. 在所有  $\text{Co}_n\text{Al}$  团簇的最稳定结构中, 除  $\text{Co}_4\text{Al}$  外, Al 与近邻 Co 原子

均呈现反铁磁性耦合. 相对于纯 Co 团簇, 非磁性 Al 元素的掺入以及 Al 掺杂后 Co 原子整体自旋极化的减弱是  $\text{Co}_n\text{Al}$  团簇磁性降低的主要原因.

- [1] Alonso J A 2000 *Chem. Rev.* **100** 637
- [2] Billas Isabelle M L, Châtelain A, de Heer Walt A 1994 *Science* **265** 1682
- [3] Billas Isabelle M L, Châtelain A, de Heer Walt A 1997 *J. Mag. Mag. Mat.* **168** 64
- [4] Xu X S, Yin S Y, Moro R, de Heer Walt A 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 237209
- [5] Knickelbein M B 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 044308
- [6] Andriotis A N, Menon M 1998 *Phys. Rev. B* **57** 10069
- [7] Datta S, Kabir M, Ganguly S, Sanyal B, Saha-Dasgupta T, Mookerjee A 2007 *Phys. Rev. B* **76** 014429
- [8] Dong C D, Gong X G 2008 *Phys. Rev. B* **78** 020409
- [9] Rodríguez-López J L, Aguilera-Granja F, Michaelian K, Vega A 2003 *Phys. Rev. B* **67** 174413
- [10] Rives S, Catherinot A, Dumas-Bouchiat F, Champeaux C, Videcoq A, Ferrando R 2008 *Phys. Rev. B* **77** 085407
- [11] Li Z Q, Gu B L 1993 *Phys. Rev. B* **47** 13611
- [12] Ma Q M, Xie Z, Wang J, Liu Y, Li Y C, 2006 *Phys. Lett. A* **358** 289
- [13] Yin S Y, Moro R, Xu X S, de Heer W A 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 113401
- [14] Ren F Z, Wang Y X, Tian F Y, Zhao W J, Luo Y H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2165 (in chinese) [任凤竹、王渊旭、田付阳、赵文杰、罗有华 2008 物理学报 57 2165]
- [15] Ge G X, Jing Q, Cao H B, Yang Z Q, Tang G H, Yan, H X 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 103102 (in Chinese) [葛桂贤, 井群, 曹海滨, 杨增强, 唐光辉, 闫红霞 2011 物理学报 **60** 103102]
- [16] Nonose S, Sone Y, Onodera K, Sudo S, Kaya K 1990 *J. Phys. Chem.* **94** 2744
- [17] Nakajima A, Kishi T, Sugioka T, Sone Y, Kaya K 1991 *J. Phys. Chem.* **65** 6833
- [18] Hihara T, Pokrant S, Becker J A 1998 *Chem. Phys. Lett.* **294** 357
- [19] Knickelbein M B 2007 *Phys. Rev. B* **75** 014401
- [20] Yin S Y 2006 *Ph. D. Dissertation* (Atlanta: School of Physics Georgia Institute of Technology)
- [21] Ganguly S, Kabir M, Datta S, Sanyal B, Mookerjee A 2008 *Phys. Rev. B* **78** 014402
- [22] Shen N F, Wang J L, Zhu L Y 2008 *Chem. Phys. Lett.* **467** 114
- [23] Wu P, Yuan L F, Yang J L 2008 *J. Phys. Chem. A* **112** 12320
- [24] Rollmann G, Sahoo S, Hucht A, Entel P 2008 *Phys. Rev. B* **78** 134404
- [25] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508; 2000 **113** 7756
- [26] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [27] Zhang Y, Duan Y N, Zhang J M, Xu K W 2011 *J. Mag. Mag. Mat.* **323** 842
- [28] Tian F Y, Jing Q, Wang Y X 2008 *Phys. Rev. A* **77** 013202
- [29] Zhao G F, Zhang J, Jing Q, Luo Y H, Wang Y X 2007 *J. Chem. Phys.* **127** 234312
- [30] Kant A, Strauss B 1964 *J. Chem. Phys.* **41** 3806
- [31] Calleja M, Rey C, Alemany M M G, Gallego L J, Ordejón P, Sánchez-Portal D, Artacho E, Soler J M 1999 *Phys. Rev. B* **60** 2020
- [32] Rao B K, Jena P 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 2308
- [33] Deshpande M, Kanhere D G, Pandey R 2005 *Phys. Rev. A* **71** 063202
- [34] Deshpande M D, Roy S, Kanhere D G 2007 *Phys. Rev. B* **76** 195423
- [35] Kittel C 2005 *Introduction to Solid State Physics* (8th ed) (Wiley, New York) p50
- [36] Wang X, Cao Z X, Lv X, Lin M H, Zhang Q E 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 064315
- [37] Mazin I I 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 1427
- [38] Duan H M, Zheng Q Q 2001 *Phys. Lett. A* **280** 333
- [39] Zhang G W, Feng Y P, Ong C K 1996 *Phys. Rev. B* **54** 17208
- [40] Turek I, Hafner J 1992 *Phys. Rev. B* **46** 247
- [41] Turek I, Becker C, Hafner J 1992 *J. Phys.: Condens. Matter* **4** 7257

# Structural, electronic and magnetic properties of $\text{Co}_n\text{Al}$ ( $n = 1\text{--}8$ ) clusters\*

Lü Jin<sup>†</sup> Qin Jian-Ping Wu Hai-Shun

(School of Chemistry and Materials Science, Shanxi Normal University, Linfen 041004, China)

(Received 3 August 2011; revised manuscript received 3 November 2011)

## Abstract

Based on DFT-GGA calculations, we systematically investigate the structures, electronic and magnetic properties of  $\text{Co}_n\text{Al}$  ( $n = 1\text{--}8$ ) clusters. The results indicate that the aluminum prefers to maximize the number of Co-Al bonds by selecting the site which increases the coordination of cobalt atoms with Al. The doped Al makes the stability of  $\text{Co}_n\text{Al}$  clusters weakened and the magnetism decreased as compared with that of  $\text{Co}_{n+1}$  clusters. The reduction magnitude of magnetism of the doping Al accords well with recent Stern-Gerlach experimental result for larger  $\text{Co}_N\text{Al}_M$  clusters. In all of the  $\text{Co}_n\text{Al}$  alloy clusters, the Al atom is found to be aligned antiferromagnetically with its neighbor Co atoms except for  $\text{Co}_4\text{Al}$ . As compared with the magnetism of pure Co cluster, the magnetism of  $\text{Co}_n\text{Al}$  cluster is reduced, which is attributed mainly to non-magnetism Al element embedding and the weakening of spin polarization of the Co atoms.

**Keywords:**  $\text{Co}_n\text{Al}$  alloy clusters, geometrical structure, magnetism, spin polarization

**PACS:** 31.15.E-, 36.40.Mr, 36.40.Cg

**DOI:** 10.7498/aps.62.053101

---

\* Project supported by the Youth Science and Technology Foundation of Shanxi Province (Grant No. 2012021020-1).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: lvjin\_sxnu@yahoo.com.cn