

# Fe-B 团簇的结构与磁性的第一性原理研究

孙 强

(西南师范大学物理系, 重庆 630715)

龚新高 郑庆棋

(中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031)

王广厚

(南京大学物理系, 南京 210093)

(1995年5月16日收到; 1995年11月17日收到修改稿)

采用局域密度近似下的密度泛函理论和原子轨道的线性组方法, 通过离散变分法自洽求解 Kohn-Sham 方程, 详细地研究了  $\text{Fe}_n\text{B}$  ( $n \leq 6$ ) 团簇的结构和磁性. 所得主要结论如下: 第一, B 原子更倾向于在团簇的表面而不是在团簇的内部, 通常计算非晶态的四面体结构和三棱柱结构, 对于孤立团簇而言是不稳定的, 这说明环境对团簇的结构稳定性有重要影响; 第二, 当  $\text{Fe}_{n+1}$  团簇中的一个 Fe 原子被 B 原子取代形成  $\text{Fe}_n\text{B}$  团簇时, 其结合能增大而 Fe 原子的磁矩减小; 第三,  $\text{Fe}_n\text{B}$  团簇中原子的平均磁矩随 B 原子含量的变化是非线性的, 不同于 Fe-B 非晶态中的线性行为.

PACC: 6140

## 1 引 言

由于在化学和高密度磁性材料中的重要应用, 近年来过渡金属团簇引起了人们广泛的兴趣, 自然  $\text{Fe}_n$  团簇首当其冲地被选为主要的研究对象, 人们已从理论和实验上对其结构和性质进行了详细研究<sup>[1-5]</sup>. 我们知道在块体铁中, B 元素的掺入能极大地改变材料的结构与特性, 因此晶态和非晶态 Fe-B 合金在工业中得到了广泛的应用. 如果我们在  $\text{Fe}_n$  团簇中加入 B, 其结果又将如何呢? 本文将讨论由 Fe 和 B 构成的掺杂团簇, 主要研究以下三方面的问题: 第一, 在过去团簇主要是作为一种模型来计算表面和块体的性质, 例如在讨论非晶态 Fe-B 合金时, 通常取四面体结构(其中 B 原子位于由四个 Fe 原子所构成的四面体的中心)和三棱柱结构(其中 B 原子位于由六个 Fe 原子所构成的三棱柱的中心)<sup>[6-9]</sup>, 作为孤立团簇这两种结构是否稳定; 第二, B 的掺入如何影响  $\text{Fe}_n$  团簇的结构和磁性; 第三, 在块体的非晶态 Fe-B 合金中, 原子的平均磁矩随 B 含量的增加而线性减小, 在  $\text{Fe}_n\text{B}$  团簇中两者的变化关系又将如何. 对上述问题的研究, 不仅有助于认识团簇的性质, 而且有助于进一步理解非晶态的结构和性质.

## 2 理 论 方 法

本文将采用局域密度泛函理论进行研究, 其中交换关联势取为 Barth-Hedin 形式<sup>[10]</sup>.

取数值原子波函数为基集,并用群论方法将其对称化,所得的对称化基函数按照团簇所具有的点群的不可约表示进行变换.同时,我们冻结芯轨道,取 Fe 原子的 3d, 4s, 4p 轨道和 B 原子的 2s, 2p 轨道作为基函数,团簇的轨道波函数用对称化基函数的线性组合展开,并采用离散变分法(DVM)<sup>[11-13]</sup>自洽求解 Kohn-Sham 方程.团簇的结合能定义为团簇的总能量与分立的自由原子能量总和之差,原子的平均结合能定义为总的结合能除以团簇中的原子数.利用 Mulliken 布居数分析得到轨道的电子占据数,自旋向上态与自旋向下态的电子占据数之差则为磁矩.

### 3 结果与讨论

计算了  $\text{Fe}_n\text{B}$  ( $n \leq 6$ ) 的一些可能的具有较高对称性的结构,对于每一种结构通过最大结合能的计算而得到原子间的平衡间距.在计算中每个原子的抽样点(即 Diophantus 点)数为 1000,自洽计算中的收敛精度为  $10^{-4}$ ,所得结果示于表 1.对于  $\text{Fe}_2\text{B}$  团簇,计算了线性结构和三角形结构,发现在三角形结构中,原子的平均结合能高于线性结构 0.11 eV;对于  $\text{Fe}_3\text{B}$  团簇,计算了三角形结构和四面体结构,发现后者的结合能大于前者,表明结构发生了二维向三维的转变;对于  $\text{Fe}_4\text{B}$  团簇,计算了正方形、正方锥、四面体和三角双锥结构,发现三角双锥结构具有最大结合能,而 B 原子位于中心的四面体结构的结合能较小,这表明孤立的四面体团簇在结构上是不稳定的;对于  $\text{Fe}_5\text{B}$  团簇,五角锥结构最稳定,八面体结构次之;对于  $\text{Fe}_6\text{B}$  团簇,最稳定的结构是五角双锥结构而不是三棱柱结构,这也表明孤立的三棱柱结构是不稳定的.我们知道在非晶态 Fe-B 合金中,四面体结构和三棱柱结构是其稳定的结构单元,若它们离开非晶态环境而成为孤立团簇,则其结构将

表 1  $\text{Fe}_n\text{B}$  团簇的平衡键长( $10^{-1}$  nm),原子的平均结合能  $\epsilon_b$ (eV),  
顶点 Fe 原子和 B 原子到底面的距离  $h_{\text{Fe}}$ 和  $h_{\text{B}}$ ,三棱柱的棱长  $z$

团簇	结构	键长	$\epsilon_b$	B 原子位置
FeB	线型	1.78	2.15	
Fe <sub>2</sub> B	线型	1.80	2.46	中心
	三角形	$R_{\text{Fe-Fe}} = 2.30, R_{\text{Fe-B}} = 1.77$	2.57	顶点
Fe <sub>3</sub> B	三角形	3.10	2.42	中心
	四面体	$2.24, h_{\text{B}} = 1.74$	2.85	顶点
Fe <sub>4</sub> B	正方形	2.50	2.88	中心
	正方锥	$2.23, h_{\text{B}} = 1.92$	3.22	顶点
	四面体	3.0	2.60	中心
	三角双锥	$2.5, h_{\text{Fe}} = 1.75, h_{\text{B}} = 1.501$	3.37	顶点
Fe <sub>5</sub> B	五边形	2.24	3.24	中心
	五角锥	$2.13, h_{\text{B}} = 1.01$	3.63	顶点
	正方锥	2.70	2.98	中心
	三角双锥	2.80	2.55	中心
	八面体	$2.31, h_{\text{Fe}} = 2.19, h_{\text{B}} = 1.53$	3.48	顶点
Fe <sub>6</sub> B	六边形	2.25	3.320	中心
	六角锥	$2.21, h_{\text{B}} = 0.35$	3.09	顶点
	五角锥	$2.23, h_{\text{Fe}} = 1.41$	2.83	中心
	五角双锥	$2.30, h_{\text{Fe}} = 1.21, h_{\text{B}} = 1.15$	3.81	顶点
	八面体	2.30	2.44	中心
	三棱柱	$2.35, z = 3.17$	3.36	中心

会失稳,这说明环境对团簇的结构稳定性有重要影响.同时从表1中还可以看出B原子更倾向于在团簇的表面而不在其中心.

作者之一已详细地研究了  $\text{Fe}_n$  ( $n \leq 7$ ) 团簇的结构和磁性<sup>[3]</sup>. 为了更清楚地看出杂质B对  $\text{Fe}_n$  团簇的结构和磁性的影响,表2给出  $\text{Fe}_n\text{B}$  团簇和  $\text{Fe}_{n+1}$  团簇的稳定结构、原子平均结合能和Fe原子平均磁矩的比较. 首先从结构上看,除  $\text{Fe}_5\text{B}$  外,  $\text{Fe}_n\text{B}$  与  $\text{Fe}_{n+1}$  的结构相同,这时B原子仅仅置换一个Fe原子而不改变其结构,但在  $\text{Fe}_5\text{B}$  团簇中结构却发生了变化,由  $\text{Fe}_6$  的八面体结构变成了五角锥结构. 总而言之,在  $\text{Fe}_n\text{B}$  团簇的形成过程中,B原子参与的不仅仅是一个简单的置换过程,而且还参与了复杂的结构变化过程. 其次,从能量和磁矩上看,当  $\text{Fe}_{n+1}$  团簇中的一个Fe原子被一个B原子取代而形成  $\text{Fe}_n\text{B}$  时,原子的平均结合能增加,而Fe原子的磁矩减小. 除  $\text{Fe}_5\text{B}$  外,Fe原子磁矩减小的值位于  $0.01 - 0.20 \mu_{\text{B}}$ . 而在  $\text{Fe}_5\text{B}$  中,Fe原子的磁矩明显减小( $0.92 \mu_{\text{B}}$ ). 其主要原因在于结构变化,  $\text{Fe}_6$  的结构为八面体,具有  $O_h$  对称性,而  $\text{Fe}_5\text{B}$  的结构为五角锥结构,具有  $C_{5v}$  对称性,前者的对称性高于后者. 已有的研究表明<sup>[14,15]</sup>: 在团簇中对称性越高,磁矩就越大. 因此,  $\text{Fe}_5\text{B}$  团簇因对称性的降低使得Fe原子的磁矩明显减小.

表2  $\text{Fe}_n\text{B}$  团簇和  $\text{Fe}_{n+1}$  团簇的稳定结构、原子的平均结合能  $\epsilon_b$  (eV) 和 Fe 原子平均磁矩  $\mu$  的比较

	团簇	结构	$\epsilon_b$	$\mu$
$n = 1$	FeB	线型	2.15	3.866
	$\text{Fe}_2$	线型	1.65	4.000
$n = 2$	$\text{Fe}_2\text{B}$	三角形	2.57	3.775
	$\text{Fe}_3$	三角形	2.03	3.980
$n = 3$	$\text{Fe}_3\text{B}$	四面体	2.85	2.997
	$\text{Fe}_4$	四面体	2.67	3.010
$n = 4$	$\text{Fe}_4\text{B}$ 三角双锥	3.37	3.388	
	$\text{Fe}_5$ 三角双锥	3.20	3.450	
$n = 5$	$\text{Fe}_5\text{B}$	五角锥	3.63	2.384
	$\text{Fe}_6$	八面体	3.59	3.300
$n = 6$	$\text{Fe}_6\text{B}$	五角双锥	3.81	2.844
	$\text{Fe}_7$	五角双锥	3.75	2.850

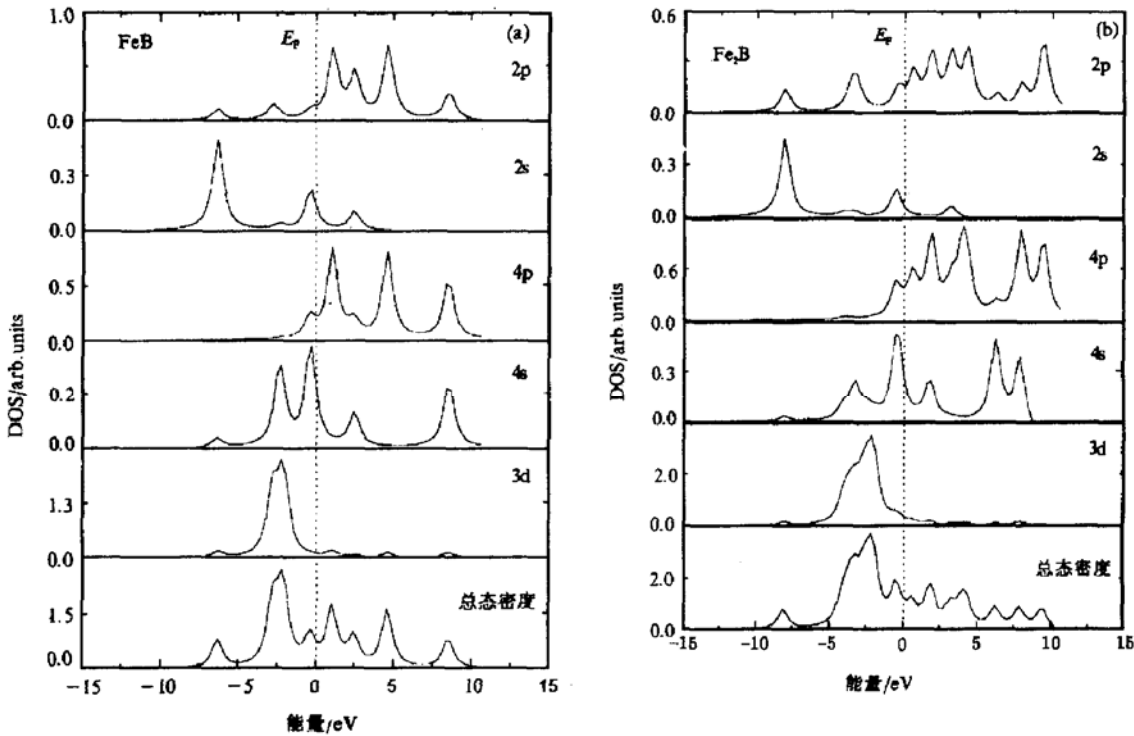
表3给出稳定结构中原子的轨道占据数和磁矩,与自由的Fe和B原子的电子构型相比,可以看到B原子是电子的受体,电荷由Fe原子向B原子转移,这是由于B原子的电负性大于Fe原子的电负性. 在  $\text{Fe}_n$  团簇中,Fe原子的4s电子向其3d和4p轨道转移,形成sp-d杂化<sup>[3]</sup>. 在  $\text{Fe}_n\text{B}$  团簇中,Fe原子的4s电子不仅向其自身的3d的4p轨道转移,而且还向B原子转移,并且  $\text{Fe}_n\text{B}$  中Fe原子的3d轨道上的电子数多于  $\text{Fe}_{n+1}$  中Fe原子3d轨道上的电子数,d轨道上电子数的增加将导致Fe原子的磁矩减小.

图1给出FeB,  $\text{Fe}_2\text{B}$ ,  $\text{Fe}_3\text{B}$ ,  $\text{Fe}_4\text{B}$ ,  $\text{Fe}_5\text{B}$  和  $\text{Fe}_6\text{B}$  团簇的态密度(DOS)和分态密度(PDOS),其中Fermi能级已移到零点,且洛伦兹展宽因子取为0.42 eV. 从图1可以看出:与Fe原子的3d,4s和4p轨道相比,B原子的2s和2p轨道中有远低于Fermi能级的部分,

因此电子将向 B 原子转移,从而使团簇的结合能增加.此外,由于 B 原子的非局域化的 2p 轨道与 Fe 原子相对局域化的 3d 轨道之间存在杂化,这将导致交换分裂减小,从而也使得 Fe 原子的磁矩减小.

表 3 Fe<sub>n</sub>B 团簇稳定结构中原子轨道的电子占据数和磁矩(括号中的数)3d, 4s, 4p 为 Fe 原子的轨道;2s, 2p 为 B 原子的轨道

团簇	3d	4s	4p	$\mu_{Fe}$	2s	2p	$\mu_B$
FeB	6.4468 (2.9949)	0.8480 (0.6862)	0.2475 (0.1851)	(3.8662)	1.8294 (-0.009)	1.6363 (-0.4567)	(-0.4657)
Fe <sub>2</sub> B	6.3965 (3.2205)	0.9930 (0.3647)	0.3096 (0.1901)	(3.7753)	1.6257 (0.060)	1.9761 (-0.6167)	(-0.5506)
Fe <sub>3</sub> B	6.5961 (2.7842)	0.9238 (0.0831)	0.3092 (0.1302)	(2.9974)	1.6433 (0.0056)	1.8691 (-0.6035)	(-0.5979)
Fe <sub>4</sub> B	6.4571 (3.1718)	0.9569 (0.1624)	0.4476 (0.053)	(3.3878)	1.5526 (-0.07071)	2.0008 (-0.5442)	(-0.6143)
Fe <sub>5</sub> B	6.5301 (2.1897)	0.7962 (0.0331)	0.4944 (0.1604)	(2.384)	1.4621 (-0.0093)	2.4313 (-0.3549)	(-0.3642)
Fe <sub>6</sub> B	6.5089 (2.767)	0.7127 (0.01)	0.5550 (0.0674)	(2.844)	1.2068 (-0.1347)	2.9805 (-0.4508)	(-0.5905)



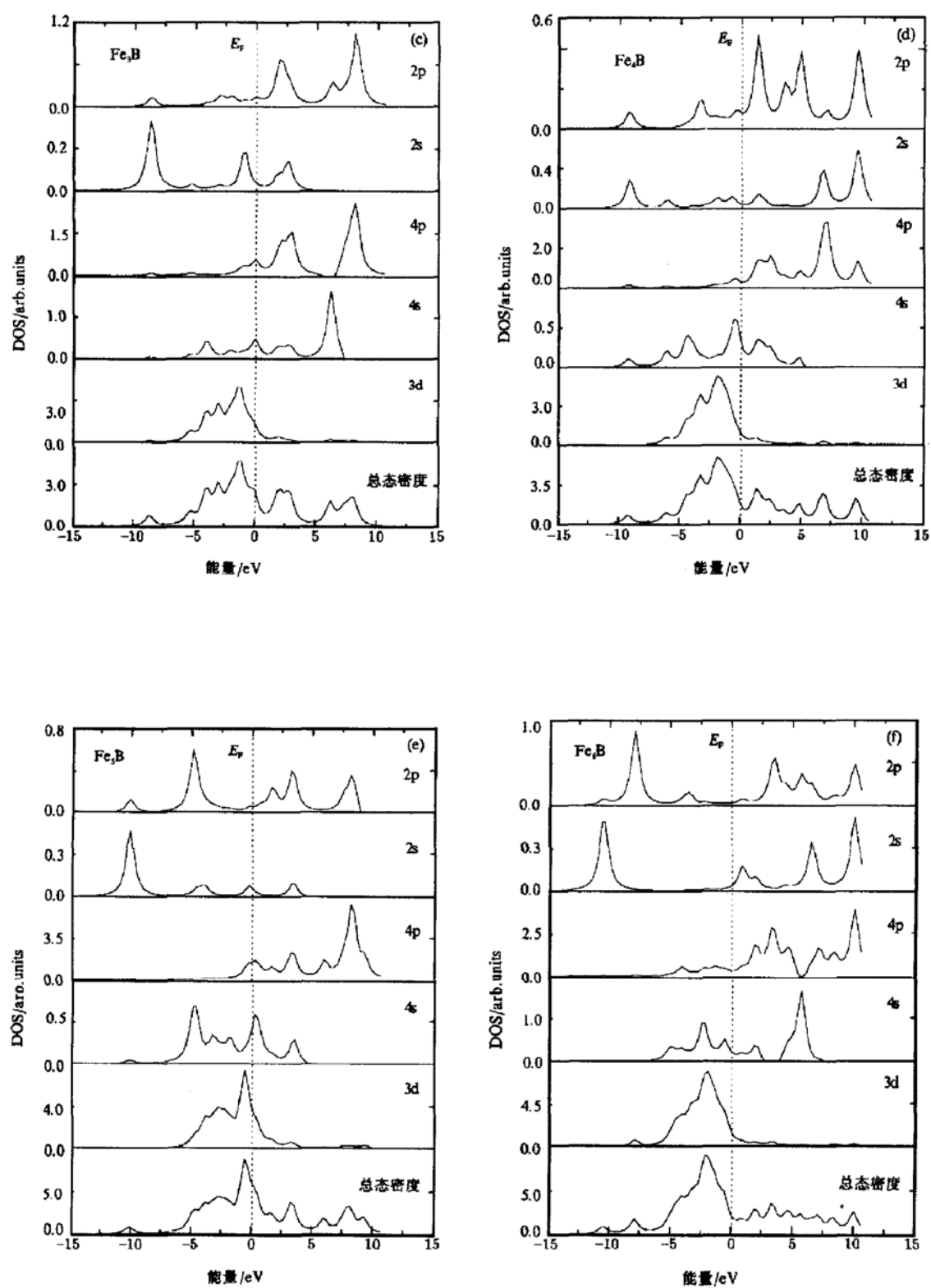


图1 FeB, Fe<sub>2</sub>B, Fe<sub>3</sub>B, Fe<sub>4</sub>B, Fe<sub>5</sub>B和Fe<sub>6</sub>B的DOS和PDOS曲线 展宽因子为0.42 eV; 2s和2p为B原子轨道; 3d, 4s和4p为Fe原子轨道

表 4 Fe<sub>n</sub>B 团簇中原子的平均磁矩  $\mu$  随 B 原子百分比  $x$  的变化

	FeB	Fe <sub>2</sub> B	Fe <sub>3</sub> B	Fe <sub>4</sub> B	Fe <sub>5</sub> B	Fe <sub>6</sub> B
$x$	50.0	33.33	25.0	20.0	16.67	14.28
$\mu$	1.5096	2.333	2.098	2.5675	1.8335	2.35

表 4 和图 2 给出 Fe<sub>n</sub>B 团簇中原子的平均磁矩随 B 原子百分比的变化, 可以看出这种变化关系是非线性的, 不同于块体非晶态中的线性行为。

从上面的讨论中可以看出: Fe<sub>n</sub>B 团簇和 Fe-B 非晶态不论是在结构上还是在磁性上都表现出完全不同的行为。最近 Hyeong-Chai 等提出了准晶的团簇方法<sup>[16]</sup>, 认为准晶序起源于一组低能的原子团簇, 它们决定了自由能的最小态, 并且块体的结构可由低能原子团簇所决定。然而这一方法在非晶态中则会失效。从我们的讨论中可以看出, 若要用团簇模型方法较准确地得到块体非晶态的结构和特性, 必须考虑团簇与其环境之间的相互作用。

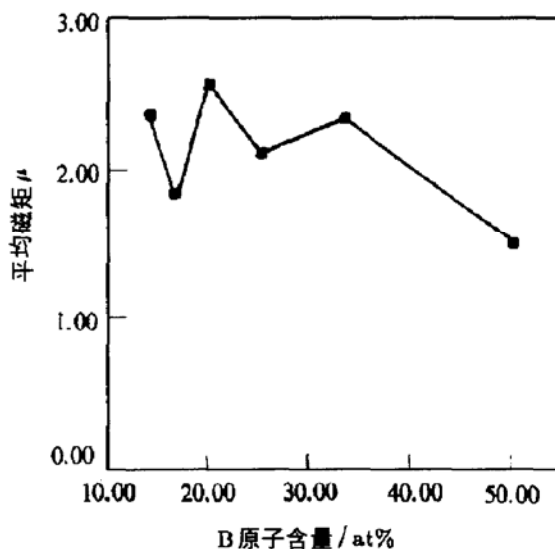


图 2 平均磁矩随 B 原子含量的变化曲线

- [1] W. A. de Heer, P. Milani and A. Chatelain, *Phys. Rev. Lett.*, **65**(1990), 488.
- [2] J. Dorantes-Davila, H. Dreyse and G. M. Pastor, *Phys. Rev.*, **B46**(1992), 10432.
- [3] X. G. Gong and Q. Q. Zheng, *J. Phys. Condens. Matter*, **7**(1995), 2421.
- [4] J. L. Chen, C. S. Wang, K. A. Jackson and M. R. Pederson, *Phys. Rev.*, **B44**(1991), 6523.
- [5] O. B. Christensen and M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **B47**(1993), 13643.
- [6] R. P. Messmer, *Phys. Rev.*, **B23**(1981), 1616.
- [7] P. H. Gaskell, *J. Non-Cryst. Solids*, **32**(1979), 207.
- [8] 石双合、王绪威、陈金昌, *物理学报*, **41**(1992), 929.
- [9] 倪敏、贺黎明、金乾元、刘洪霖, *物理化学学报*, **3**(1992), 550.
- [10] U. V. Barth and L. Hedin, *J. Phys.*, **C5**(1972), 169.
- [11] D. E. Ellis and G. S. Painter, *Phys. Rev.*, **B2**(1970), 2887.
- [12] E. J. Baerends, D. E. Ellis and P. Ros, *Chem. Phys.*, **2**(1973), 41.
- [13] A. Rosen, D. E. Ellis, H. Adachi and F. W. Averill, *J. Chem. Phys.*, **65**(1976), 3629.
- [14] B. I. Dunlap, *Phys. Rev.*, **A41**(1990), 5691.
- [15] Z. Q. Li and B. L. Gu, *Phys. Rev.*, **B47**(1993), 13611.
- [16] H. C. Jeong and P. S. Hardt, *Phys. Rev. Lett.*, **73**(1994), 1943.

## THE FIRST-PRINCIPLE STUDY ON THE STRUCTURES AND MAGNETIC PROPERTIES OF Fe-B CLUSTERS

SUN QIANG

(*Department of Physics, Southwest Normal University, Chongqing 630715*)

GONG XIN-GAO ZHENG QING-QI

(*Institute of Solid State Physics, Academia Sinica, Hefei 230031*)

WANG GUANG-HOU

(*Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093*)

(Received 16 May 1995; revised manuscript received 17 November 1995)

### ABSTRACT

In this paper, by using a linear combination of atomic orbitals approach with the density functional formalism, the structures and the magnetic properties of  $\text{Fe}_n\text{B}$  clusters ( $n = 1-6$ ) have been studied in detail. It is found that the B atom is favored to locate at the surface not the center of the cluster, and the tetrahedron for  $\text{Fe}_4\text{B}$  and the triangular prism for  $\text{Fe}_6\text{B}$  clusters are not the most stable structures. When one atom in  $\text{Fe}_{n+1}$  cluster is replaced by a B atom forming  $\text{Fe}_n\text{B}$  cluster, the binding energy increases, while the moment of Fe atom decreases. The variation of average moment with the atomic percentage of B atom is nonlinear in  $\text{Fe}_n\text{B}$  cluster, differing from the behavior of bulk amorphous Fe-B alloys. It is indicated that the environment and doping play an important role on the stability and magnetic properties of cluster.

PACC: 6140