

一维纳米材料中电子局域态分布

徐 慧, 马松山

(中南大学 物理科学与技术学院, 湖南长沙, 410083)

摘要: 从一维纳米随机链模型出发, 在考虑近邻、次近邻相互作用的情况下, 运用多对角全随机厄米矩阵求解方法计算了一维纳米材料的电子局域态中心位置。针对晶界无序度和晶粒大小, 讨论了材料中的电子局域态分布。研究表明: 局域态中心位置随能量的改变而改变, 并且在不同的能量范围内局域态分布不同, 在某些能量范围内, 能量变化很小而局域位置变化很大, 电子跳跃很容易发生, 而在另一些能量范围内, 能量变化很大但局域位置变化很小, 电子跳跃难以发生, 因而直接影响材料的导电、导热等性能; 晶界无序度和晶粒大小对局域态分布影响很大, 当晶界无序度变小时, 体系趋向有序, 局域态位置随能量的变化呈一定程度的周期性; 而当晶粒粒径变小时, 晶界的作用增强, 无序作用也相应增强, 局域态增多, 分布密度增大。

关键词: 纳米材料; 电子局域态; 局域中心; 晶界无序度

中图分类号: O481.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-7207(2004)03-0363-05

Distribution of electronic localization in one-dimension nanometer material

XU Hui, MA Song-shan

(School of Physics Science and Technology, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The central position of electronic localization in one-dimensional nanometer materials is calculated by using one-dimensional random nanometer chain model and considering the second-neighbor interaction. Aiming at the crystalline grain size and the disorder degree of interfacial atoms, the distributions of electronic localization in one-dimensional nanometer materials is studied. The results show that the central position of electronic localization varies with the energy of eigenstates and the distribution of electronic localization is different in different range of energy. In some range of energy, when energy changes little the central position of electronic localization changes greatly. Then the electron can easily hops from one position to another and the hopping distance is large. In other range of energy, though energy changes much, there is almost no change in the central position of electronic localization, and the electron hopping from one localization to another is difficult. At the same time, the crystalline grain size and the disorder degree of interfacial atoms have great effect on the distribution of electronic localization.

Key words: nanometer materials; electronic localization; central position of localization; disorder degree of interfacial atoms

纳米颗粒特别细小, 材料中存在大量的界面, 原子的周期性排列发生破缺, 表现出界面效应、量子尺

寸效应^[1,2], 有的甚至出现反常的现象, 如强度、比热容、电阻率、热膨胀系数高等^[3-5]。由于纳米结构

收稿日期: 2003-07-01

基金项目: 国家教育部高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20020533001)

作者简介: 徐 慧(1958-), 男, 湖南常德人, 中南大学教授, 博士, 从事无序材料理论研究

论文联系人: 马松山, 男, 硕士研究生; 电话: 0731-8836762(O); E-mail: mass1126@163.com

为^[12]:

$$\Delta E_i = - \Delta \lambda \sum_{i=1}^N \frac{b_i}{b_l} \quad (8)$$

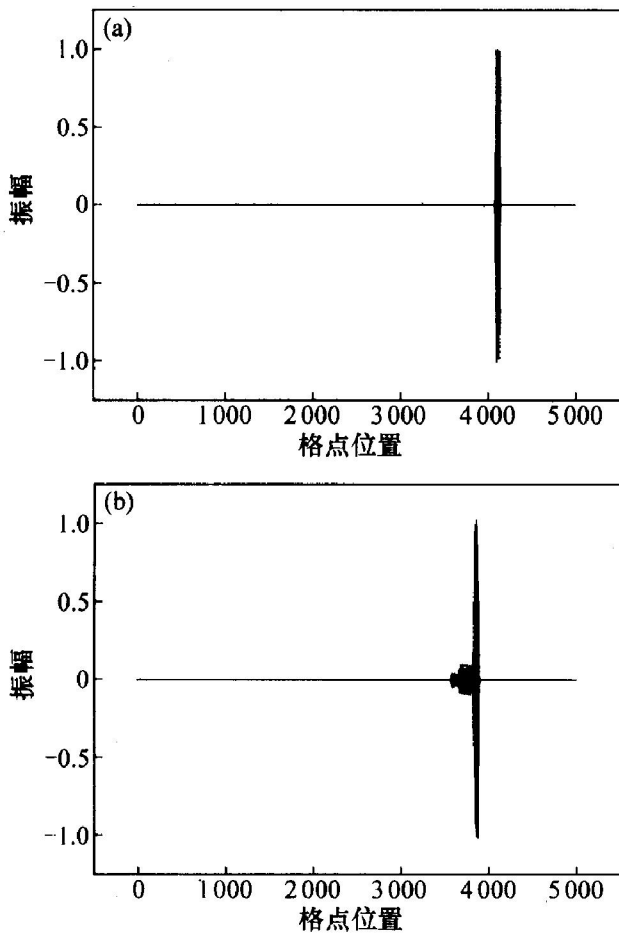
其中: $l = 1, 2, 3, \dots, N$ 。

式(8)表明当本征值误差一定时, 若误差 ΔE_i 最小, 则本征分量 b_l 最大。而本征矢的最大分量也就对应着局域态的中心, l 值就对应着局域态中心在系统中的位置。因此, 只要求出误差 E_i 中的最小值, 即

$$E_l = \min\{|E_i|\}, i = 1, 2, 3, \dots, N, \quad (9)$$

就可以知道局域态中心位置。

通过计算得到了格点数 $N = 5000$, 晶界无序度 $W = 1.0$ 时体系的电子局域态中心位置, 如图2所示。其中: l 为局域位置; E 为能量本征值; ΔE 为计算误差。由图2(a)可知, 对于本征值 $E = 1.700586578594844$ eV 的电子局域态中心位置为第4113个格点, 其误差为 $\Delta E = 5.31 \times 10^{-13}$ eV。



(a) — $W = 1.0, l = 4113, E = 1.700586578594844$ eV,
 $\Delta E = 5.31 \times 10^{-13}$ eV;
 (b) — $W = 1.0, l = 3842, E = 1.69955980211860$ eV,
 $\Delta E = 2.427 \times 10^{-10}$ eV

图2 局域态中心位置

Fig. 2 Central position of electronic localization

而由图2(b)可知, 对于本征值 $E = 1.69955980211860$ eV 的电子局域态中心位置为第3842个格点, 其误差为 $\Delta E = 2.427 \times 10^{-10}$ eV, 计算精度较高。显然, 对不同的本征值有不同的 E_l , 也就是说有不同的局域态中心位置, 并且本征值改变很小, 局域中心位置的变化可能很大, 若把所有的本征值对应的局域态中心求出来, 则可知局域态中心位置随能量的分布情况。

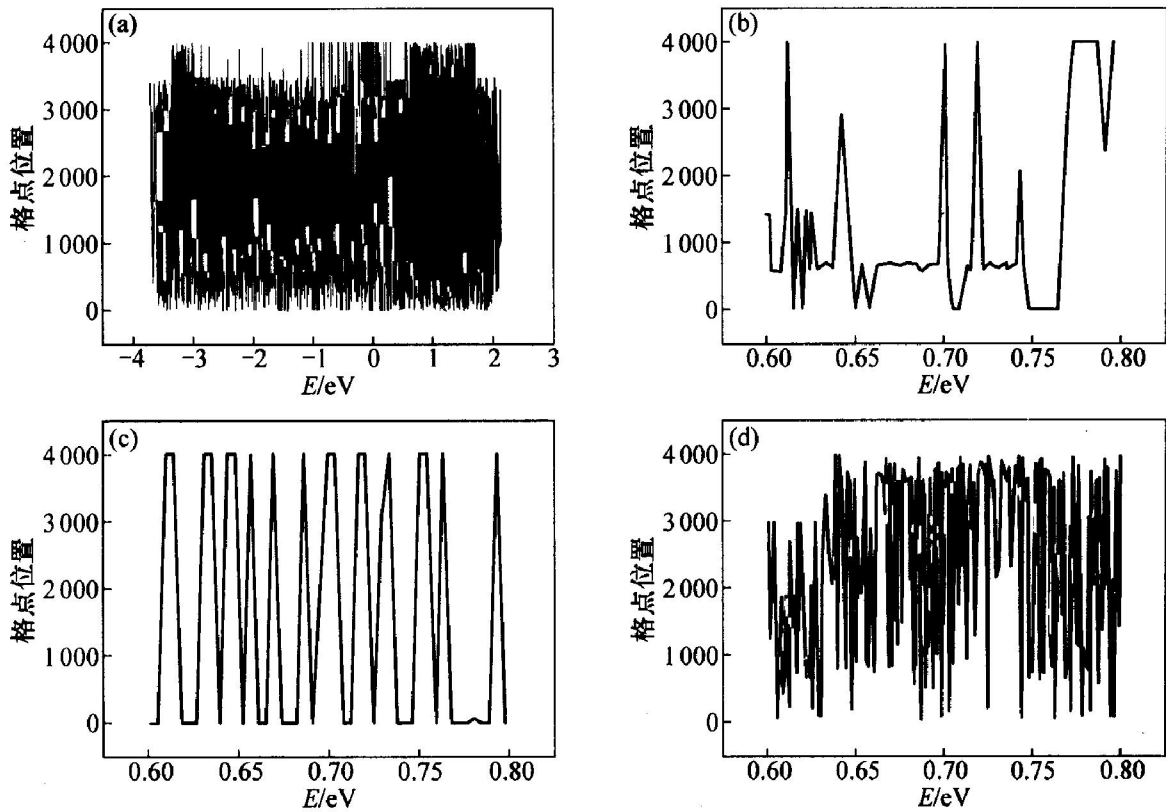
3 电子局域态分布

计算4000个格点的纳米体系, 得到其局域态分布图, 如图3所示。其中: 图3(a)所示为电子局域态在整个能量区域的分布; K 为晶粒的大小(即每个晶粒所包含的原子个数)。

可以看出, 局域态中心所在位置对于不同的能量有不同的值, 一个本征能量对应着一个局域中心, 而一个局域位置(格点)可能对应着多个本征能量。随着能量的变化, 局域态中心的位置也发生变化, 也就是说局域态的分布随能量的变化而变化, 变化范围遍及整个系统, 即在系统的任何位置都有可能形成局域态, 但不是均匀分布, 有的位置如系统的中部, 局域态形成得多; 而在有的位置如系统的2个端部, 局域态形成得少。

局域态分布的范围在不同的能量区域有所不同, 在有的能量区, 如图3(b)中在0.70~0.71 eV, 局域态分布范围几乎遍及整个体系。当能量变化很小时, 局域态分布范围变化却很大, 可以认为系统中存在连续分布的局域态, 因此, 当能量稍有变化, 如热激发、光激发等, 电子就可以从一个局域态跳跃到另一个局域态, 而且跳跃距离可以很远。而在能区0.67~0.70 eV, 当局域态分布范围很小, 能量变化很大时, 局域态分布范围变化却不大, 在这样的能量区域, 即使能量变化较大, 电子跳跃却很难发生。而电子跳跃的难易直接影响着材料导电、导热性能。因此, 通过纳米材料的电子局域态分布, 可知其导电、导热性能。

图3(b)和图3(c)所示的电子局域态分布差别在于晶界无序度不同, 其中图3(b)中晶界无序度为1.0, 图3(c)中晶界无序度为0.2, 而晶粒大小相同。可见, 晶界无序程度对纳米材料电子局域态分布影响很大。当晶界无序度降低时, 晶粒的差别减少, 晶粒趋于稳定, 体系中电子局域程度降低, 电子局域态



(a) $-W = 1.0, K = 5 \sim 10$; (b) $-W = 1.0, K = 100 \sim 200$; (c) $-W = 0.2, K = 100 \sim 200$; (d) $-W = 1.0, K = 5 \sim 10$

图 3 一维纳米材料电子局域态分布

Fig. 3 Distributions of electronic localization in one-dimensional nanometer materials

的位置随能量的变化呈现出一定程度的周期性,这正是无序度降低,体系趋向有序的体现。

图 3(b) 与图 3(d) 所示的电子局域态中,晶界无序相同,但晶粒的大小不同,图 3(b) 中的每个晶粒有 100~200 个原子,而图 3(d) 中的每个晶粒只有 5~10 个原子。可见,晶粒的大小对局域态的分布影响很大。由于纳米材料中存在大量的晶界,使平移周期性在一定范围内遭到破坏,晶粒尺寸愈小,电子平均自由程愈短,这种材料偏移理想周期场愈严重,大量电子局限在小颗粒范围运动。因此,当晶粒变小时,晶界的作用增强,无序作用也相应增强。比较图 3(b) 和 3(c) 可知,图 3(d) 中最明显的变化就是这段能量区间的局域态大大增多,分布密度增大,因而总体上来说,能量变化很小,而局域位置变化很大的能区增多,电子跳跃容易发生,体系的导电性反而增强。这可以认为当晶粒粒径减小时,由于量子尺寸效应,导致晶粒内部原子对电子的作用大大增强。

4 结 论

a. 纳米材料中电子局域态中心位置随能量变

化而变化,在不同的能量区域有不同的分布范围。

b. 纳米材料中存在连续分布的局域态,也存在以能量变化很大而局域位置变化很小的能量区域,这直接影响电子跳跃的难易,从而对材料的导电、导热性能起重要的作用。

c. 晶界无序度对纳米材料的电子局域态分布有很大的影响,当晶界无序度降低时,局域态位置随能量的变化呈现出一定程度的周期性。

d. 晶粒的大小对纳米材料电子局域态的分布影响明显,当晶粒变小时,局域态大大增大,分布密度增大。

参考文献:

- [1] Ball P, Li G. Science at atomic scale [J]. Nature, 1992, 355: 761 - 766.
- [2] Furukawa S, Miyasato T. Quantum size effects on the optical band gap of microcrystalline S:H [J]. Phys Rev, 1988, B38: 5726 - 5731.
- [3] Lu K, Wang J T, Wei W D. Comparison of properties of nanocrystalline and amorphous Ni-P alloys [J]. J Phys, 1992, D25: 808 - 812.
- [4] Waikai F. A super-plastic covalent crystal composite [J]. Nature, 1990, 344: 421 - 423.

- [5] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
ZHANG Li de, MU Ji mei. Nanomaterials and nanostructure [M]. Beijing: Science Press, 2001.
- [6] 汪开源, 唐洁影. 多孔硅发光的物理机制: 纳米量子限制效应及表面态在发光中的作用[J]. 半导体光电, 1994, 15(4): 340 - 344.
WANG Kai yuan, TANG Jie ying. Porous silicon light-emission mechanism: Application of nanometer quantum confinement effect and surface state in light emitting [J]. Semiconductor Optoelectronics, 1994, 15(4): 340 - 344.
- [7] 孙克辉, 韦 钦, 罗文东, 等. 纳米WS₂ 润滑晶体的制备与量子尺寸效应[J]. 中南工业大学学报(自然科学版), 2001, 32(1): 33 - 35.
SUN Ke hui, WEI Qing, LUO Wen dong, *et al.* Preparation and quantum size effect of nano WS₂ lubricating crystal [J]. J Cent South Univ Technol(Natural Science), 2001, 32(1): 33 - 35.
- [8] 范景莲, 黄伯云, 张传福, 等. 纳米钨合金粉末常压烧结的致密化和晶粒长大[J]. 中南工业大学学报(自然科学版), 2001, 32(4): 390 - 393.
FANG Jing lian, HUANG Bai yun, ZHANG Chuan fu, *et al.* Densification and grain growth of nanostructured tungsten alloy powder during pressureless sintering [J]. J Cent South Univ Technol(Natural Science), 2001, 32(4): 390 - 393.
- [9] 李焕勇, 介万奇. 一维 ZnSe 半导体纳米材料的制备与特性[J]. 半导体学报, 2003, 24(1): 58 - 62.
LI Huan yong, JIE Wan qi. Synthesis and characteristics of ZnSe one-dimension nanocrystals [J]. Chinese Journal of Semiconductor, 2003, 24(1): 58 - 62.
- [10] 徐 慧, 文 胜. 一维纳米固体的电子结构[J]. 物理学报, 1992, 41(1): 1 661 - 1 664.
XU Hui, WEN Sheng. Electronic structure of the one-dimensional nanometer solid state model [J]. Acta Physica Sinica, 1992, 41(1): 1 661 - 1 664.
- [11] 徐 慧, 宋祚璞, 李燕峰. 一维纳米体系的电子结构[J]. 中南工业大学学报(自然科学版), 2002, 33(1): 107 - 110.
XU Hui, SONG Yi pu, LI Yan feng. The electronic structure of one-dimension nanometer system [J]. J Cent South Univ Technol(Natural Science), 2002, 33(1): 107 - 110.
- [12] Xu Hui, Song Yi pu. Study of ac hopping conductivity in one-dimensional nanometer systems [J]. Chin Phys, 2002, 11(12): 1294 - 1299.
- [13] Song Yi pu, Xu Hui, Luo Feng. Direct current hopping conductivity in one-dimensional nanometer systems [J]. Chin Phys Lett, 2003, 20(2): 277 - 280.
- [14] 丁建文, 颜小红, 方显承, 等. 纳米结构链的 hopping 电导实空间重整化群方法[J]. 物理学报, 1999, 48(2): 314 - 319.
DING Jian wen, YAN Xiao hong, FANG Xian cheng, *et al.* Hopping conductivity of nano-structured chain: real-space renormalization group approach [J]. Acta Physica Sinica, 1999, 48(2): 314 - 319.
- [15] 徐 慧. 一维无序系统本征点的解法[J]. 计算物理, 1991, 8(3): 295 - 304.
XU Hui. The solution of the eigenvectors in one dimensional disordered system [J]. Chinese Journal of Computational Physics, 1991, 8(3): 295 - 304.