

YFe₂B₂ 电子结构的第一性原理计算^{*}

谭兴毅 金克新[†] 陈长乐 周超超

(西北工业大学凝聚态结构与性质陕西省重点实验室, 西安 710072)

(2009 年 7 月 24 日收到; 2009 年 9 月 6 日收到修改稿)

基于密度泛函理论, 从头计算了具有 ThCr₂Si₂ 型四方晶系的稀土金属化合物 YFe₂B₂ 体相的物理特性. 能量计算结果表明 YFe₂B₂ 体相处于顺磁金属态; 而能带结构、态密度、布居数以及差分电荷分布的计算结果表明 Y 原子的 5s, 5p 电子具有很强的局域性; Fe 原子的 3d 电子和 B 的 1s, 2s 和 2p 电子强烈耦合, 使得最近邻 Fe 原子与 B 原子形成了 Fe—B 共价键; 最近邻的两个 Fe 原子之间由于其 3d 电子相互作用形成金属键, Fe 原子与 Y 原子的键合方式为反键态; 说明 YFe₂B₂ 的基态为顺磁三元合金.

关键词: 稀土金属化合物, 第一性原理计算, 能带结构, 态密度

PACC: 7115A, 6185, 7510L

1. 引 言

具有 ThCr₂Si₂ 型四方晶系结构的稀土金属化合物 RT_2X_2 (R : 稀土元素或者碱土金属, 如 Y, La, Nd, Sr, Ba, Ca 等; T : 过渡族金属, 如 Cr, Co, Fe, Ru 等; X : Si, Ge, B, As 等) 由于具有超导电性, 磁有序结构以及磁卡效应而被广泛深入研究^[1-7]. 尤其 Dirk Johrendt 等预言 AFe₂As₂ (A 为碱土金属, 如 Ca, Sr 和 Ba 等) 可能为高温超导电性的母体并发现 Ba_{1-x}K_xFe₂As₂ 具有 38 K 的超导转变温度以来^[8,9], 人们对 ThCr₂Si₂ 型四方晶系材料的研究进入了新一轮的热潮, 如 Torikachvili 等^[10] 发现在 CaFe₂As₂ 单晶中外加压力 2.3 kbar 到 8.6 kbar 之间时其超导温度约为 12 K; 向涛等^[11] 利用第一性原理计算了 AFe₂As₂ 的电子和磁结构, 发现其基态为共线性反铁磁序. 然而大量的工作都集中于 AFe₂As₂ 的高温超导电性的研究, 对具有此结构的其他元素化合物只有少量的研究, 如 Li 等^[12] 研究了 NdCo₂B₂ 的磁性以及磁卡效应, 发现在 27 K 时化合物由顺磁性向铁磁态转变. Shein 等^[13] 利用第一性原理计算了 SrRu₂As₂ 等化合物的结构和电子性质. Takashi Mine 等^[14] 在 BaNi₂P₂ 中发现了超导电性, 其超导转变温度约 3 K.

Stepanohikova^[15] 的实验结果表明在 YFe₂B₂ 晶体中每个晶胞中分别含有两个原胞, Y 原子位于晶胞顶点和体心, 每个 Fe 原子的最近邻的四个 B 原子形成正四面体结构, Fe 原子层将 B 原子分为上下两层, 且 Fe 原子与 B 原子形成准二维的平面结构, 如图 1 所示; 与具有高温超导电性的 AFe₂As₂ 的结构相同; 所以在 YFe₂B₂ 中是否具有超导电性是一个很有意义的问题, 且到目前为止, 尚无对 YFe₂B₂ 的第一性原理计算, 本文采用密度泛函理论研究了 YFe₂B₂ 的能带结构、态密度、布居数以及电荷差分密度, 为 YFe₂B₂ 的实验研究提供了理论基础.

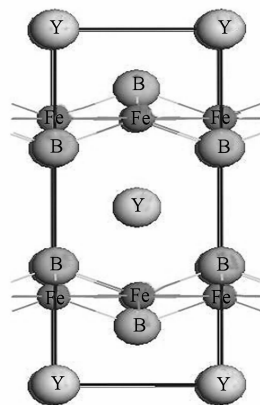


图 1 YFe₂B₂ 的晶体结构图

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 50331040 和 50702046), 西北工业大学基础研究基金 (批准号: NPU-FFR-JC200821) 和西北工业大学“翱翔之星”项目资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: jinkx@nwpu.edu.cn

2. 计算方法与模型

计算模型建立的实验数据为:晶胞常数 $a = 3.546 \text{ nm}$, $c = 9.555 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, 点群为 $I4/nmm$ ^[15]. 计算工作采用基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 结合平面波赝势方法的 CASTEP (cambridge serial total energy package) 软件^[16]完成的. 晶体优化时, 在广义梯度近似 (GGA) 框架下, 用 PBE 泛函形式来确定交换和相关势^[17], 洽求解了 Kohn-Sham 方程^[18,19]. 原子电子采用超软赝势^[20]并在晶体倒易空间进行计算, 最大截止能量为 600 eV, 计算收敛精度控制在 $1 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$. 物理性质计算时, 用局域密度近似 (LDA + U) 计算, 原子电子同样采用超软赝势, 最大截止能量为 400 eV, 计算收敛精度为 $1 \times 10^{-5} \text{ eV/atom}$. 能带结构及态密度在布里渊区 K 矢量的选取为 $7 \times 7 \times 3$, 收敛精度为 $1 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$, 原子平均受力不大于 0.001 eV/nm .

3. 计算结果与讨论

3.1. 结构及基态分析

首先对所建立的模型进行优化, 优化后的晶格常数为 $a = 3.6066 \text{ \AA}$, $c = 9.5902 \text{ \AA}$, 定义误差为 $(d_{\text{理论}} - d_{\text{实验}})/d_{\text{理论}} \times 100\%$, 其中 $d_{\text{理论}}$, $d_{\text{实验}}$ 分别为计算和实验所得晶格常数, 则误差分别为 1.7%, 0.4%, 证明本文模型计算的结果可靠. 由于体系可

能处于不同的磁性状态中, 本文对体系的不同磁性状态进行了计算, 结果如图 2 所示, 横坐标为 Fe 原子的 Hubbard 能即 U 值, 纵坐标为体系总能量; 图中空心三角符号代表 G 型反铁磁态能量, 空心正方形符号为铁磁态能量, 实心圆点为顺磁态能量, 且在计算中共线性反铁磁态模型不收敛, 从图中看出顺磁态具有最低能量, 说明体系基态为顺磁态, 而 Li 等^[12]在 NdCo_2B_2 中也发现了相似的结论, 故后续计算都选取顺磁态.

3.2. 能带及态密度分析

能带结构及态密度计算采用优化后的模型, 利用 LDA 近似处理交换关联泛函, 超软赝势处理离子实与价电子之间的相互作用, 平面波基组描述体系电子的波函数. 通过计算得到了 YFe_2B_2 的能带结构、态密度以及分波态密度, 如图 3、图 4 所示, 图中 E_f 代表费米能级. 由图 3 可以看出, -42 eV 附近为局域性很强的单能带; 在 -22 eV 附近有五个能级并形成了 YFe_2B_2 的价带, 同样具有很强的局域性. 导带从 -9.7 eV 扩展到 10 eV , 其中费米能级以下的能带充满了电子而高于费米能级的部分未填充电子. 态密度图包含三个能带, 即两个满带 (A 和 B) 以及导带, 且由于 s - d , p - d 电子交换相互作用^[21], 导带分裂为五个子能带 ($C + D + E + F + G$). 对比图 3, 图 4 可知能带 A , 能带 B 分别为局域的 Y-5s 和 Y-5p 电子态密度, 且具有很强的局域性. 导带的子能级 C 反映了 Fe-3d 电子态和 B-1s 和 B-2s 电子态强烈耦合, 形成了 Fe-B 共价键. 导带中最强的子能带 D 由 Fe-4d 电子态和 B-2p 电子态杂化而成, 同样形成具有方向性的 Fe-B 共价键. 子能级 E 能量范

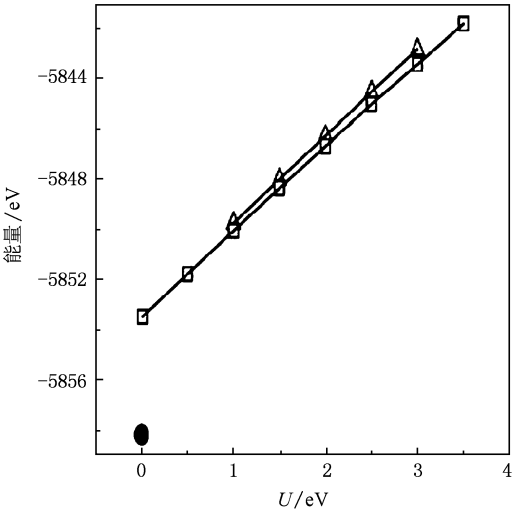


图2 体系在不同磁性状态下的能量

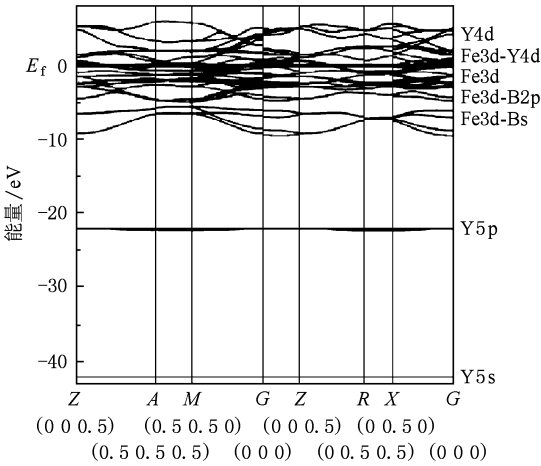


图3 YFe₂B₂ 的能带结构图

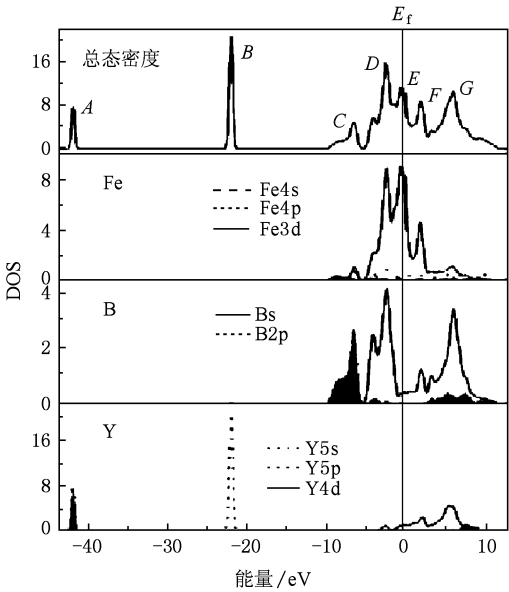


图4 YFe₂B₂ 的总态密度和Fe,B,Y原子的分波态密度图

围从 -2 eV 到 E_f , 由 Fe-3d 电子构成, 形成了 Fe—Fe 金属键. 子能带 E 由 Fe-3d 电子和 Y-4d 电子杂化形成, 构成 Fe—Y 反键态. 子能带 F 主要为 Y-4d 电子组成. 总之, YFe₂B₂ 的能带结构和态密度说明在基态时体系为三元合金.

3.3. 布居数及电子差分密度分析

为更好的理解 YFe₂B₂ 化合物的成键机理, 分析了 YFe₂B₂ 的电荷布居重叠数和(001)和(010)方向的电子差分密度, 如表1及图5, 图6所示. 从表1的电荷布居重叠数看出最近邻 Fe 原子 B 形成 Fe—B 共价键, 紧邻的 Fe 原子形成较为完美的金属键, 而 Fe 原子与 Y 原子之间形成反键态, 这与前面的能带结构和态密度的讨论结论一致. 从图5看出 Fe 原子和 B 原子之间电子云重叠较强, 且原子周围的电子云具有明显的方向性, 故两者之间形成了包含离子键成分的共价键; 而从图6看出 Fe 原子层中电子云分布较为均匀, 故 Fe 原子之间形成金属键, 这与前

表1 YFe₂B₂ 体相中布居重叠数

键	布居数	键长/nm
B—Fe	0.98	0.1978
Fe—Fe	-0.01	0.2550
Fe—Y	-0.15	0.3000

面的能带结构, 态密度以及布居数所得到的结论一致.

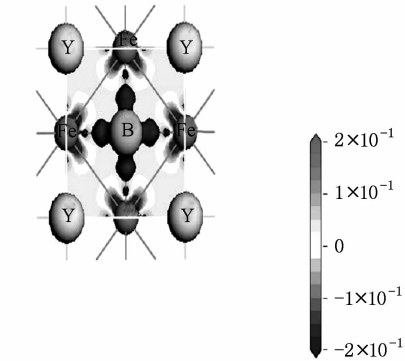


图5 YFe₂B₂ (001) 方向上的电子差分密度图

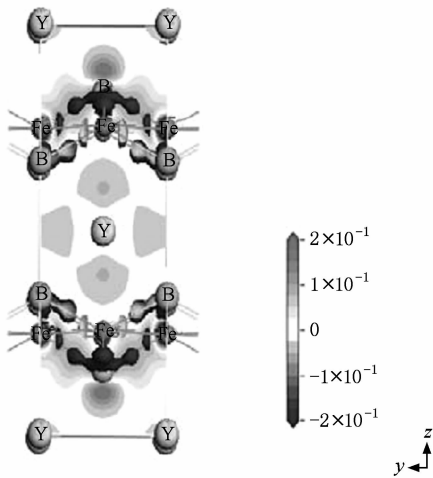


图6 YFe₂B₂ (010) 方向上的电子差分密度图

4. 结 论

本文利用第一性原理从头计算了 YFe₂B₂ 体相的能带结构、态密度、布居数以及差分电荷分布等性质. 计算结果表明 YFe₂B₂ 在低温时为顺磁三元合金; 其中 Y 原子的 5s, 5p 电子具有很强的局域性; Fe 原子的 3d 电子态和 B 原子电子态杂化, 使得最近邻 Fe 原子与 B 原子形成具有方向性的 Fe—B 共价键; 最近邻的两个 Fe 原子之间由于其 3d 电子相互作用形成金属键, Fe 原子与 Y 原子以反键态方式键合. 计算结果对进行 YFe₂B₂ 实验研究提供了理论基础, 具有重要的指导意义.

- [1] Godart C, Gupta L C, Nagarajan R, Dhar S K, Noel H, Potel M, Chandan Mazumdar, Zakir Hossain, C. Levy-Clement, Schiffmacher G, Padalia B D, Vijayaraghavan R 1995 *Phys. Rev. B* **51** 489
- [2] Kervan S, Kiliç A, Özcan Ş, Gencer A 2004 *Solid State Commun.* **130** 101
- [3] Zhang Tiebang, Chen Yungui, Tang Yongbai, Zhang Enyao, Tu Mingjing 2006 *Phys. Lett. A* **354** 462
- [4] Di S Napoli, Llois A M, Bihlmayer G, Blugel 2007 *Phys. Rev. B* **75** 104406
- [5] Hofmann M, Campbell S J, Edge A V J 2004 *Phys. Rev. B* **69** 174432
- [6] Venturini G 1996 *J. Alloys Compounds* **232** 133
- [7] Felner I 1984 *Solid State Commun.* **52** 191
- [8] Marianne Rotter, Marcus Tegel, Dirk Johrendt 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 107006
- [9] Marianne Rotter, Marcus Tegel, Dirk Johrendt 2008 *Phys. Rev. B* **78** 020503 (R)
- [10] Torikachvili M S, bud'ko S L, Ni Ni, Canfield P C 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 057006
- [11] Ma F J, Lu Z Y, Xiang T 2008 cond-mat. mtrl-sci arXiv.org: 0806.3526 cond-mat. mtrl-sci
- [12] Li Lingwei, Katsuhiko Nishimura 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 145003
- [13] Shein I R, Ivanovskii A L 2009 *Solid State Commun.* **149** 1860
- [14] Takashi Mine, Hiroshi Yanagi, Toshio Kamiya, Yoichi Kamihara, Masahiro Hirano 2008 *Solid State Commun.* **147** 111
- [15] Stepanohikova G F, Kuz'ma Yu B, Chernyak B I 1978 *Dopovidi Akad. Nauk Ukr. RSR Ser. A* **10** 951
- [16] Segall M D, Philip J D Lindan, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys: Condens. Matter.* **14** 2717
- [17] John P. Perdew, Kieron Burke, Matthias Ernzerhof 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [18] Li H, Wang S Q, Ye H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** S223 (in Chinese) [李虹、王绍青、叶恒强 2009 物理学报 **58** S223]
- [19] Zhao Z Y, Liu Q J, Zhang J, Zhu Z Q 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6592 (in Chinese) [赵宗彦、柳清菊、张瑾、朱忠其 2007 物理学报 **56** 6592]
- [20] David Vanderbilt 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [21] Peng X D, Zhu T, Wang F W 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3274 (in Chinese) [彭先德、朱涛、王芳卫 2009 物理学报 **58** 3274]

Electronic structure of YFe_2B_2 by first-principles calculation *

Tan Xing-Yi Jin Ke-Xin[†] Chen Chang-Le Zhou Chao-Chao

(Shannxi Key Laboratory of Condensed Matter Structures and Properties, School of Science,
Northwesten Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(Received 24 July 2009; revised manuscript received 6 September 2009)

Abstract

By means of first-principles calculations, we have investigated the band structure, density of states (DOS) and electron density difference of the compound YFe_2B_2 . For the exchange correction energy, we employ GGA in the form of PBE. The interactions between valence electrons and ionic core are represented by the ultrasoft pseudo potential. The results show that the compound YFe_2B_2 is paramagnetic. The 5s and 5p states of Y atoms are in a strong local state. The Fe and B atoms form nearest-neighbor bonds associated with Fe—B bonding. The Fe 3d-like bands with low $E(k)$ dispersion participate in metallic-like Fe-Fe bonds. The Fe 3d states have an admixture of anti-bonding Y 4d states. In a word, YFe_2B_2 in the ground state is a paramagnetic ternary alloy.

Keywords: rare-earth intermetallic compounds, first-principles calculation, band structure, density of state

PACC: 7115A, 6185, 7510L

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50331040, 50702046), NPU Foundation for Fundamental Research (Grant No. NPU-FFR-JC200821) and NWPU "Aoxiang Star" Project.

[†] Corresponding author. E-mail: jinkx@nwpu.edu.cn