

Ni 基金属间化合物第一性原理研究*

唐志强 齐砚勇 易勇[†] 丁志杰

(西南科技大学极端物质条件特性实验室, 绵阳 621010)

(2011年4月8日收到; 2011年6月21日收到修改稿)

稀土 (R)- 过渡族 (T) 金属间化合物具有优异的物理和化学性质. 本研究考虑电子自旋极化作用, 基于第一性原理的全电子投影缀加平面波赝势法理论, 采用局域自旋密度近似 (LSDA), 对 $\text{Ni}_{13}\text{Nd}_3\text{B}_2$ 金属间化合物进行结构优化, 计算体系晶格常数、电子结构和磁性能. 结果表明, $\text{Ni}_{13}\text{Nd}_3\text{B}_2$ 为带隙很小的金属导体. LSDA 近似下体系原子间存在复杂作用类型, Nd 原子与近邻 Ni, B 原子以离子键作用为主, Ni 原子与近邻 Ni 原子间表现共价作用情形. 体系存在 Nd-Ni 铁磁耦合, 总磁矩约 $8.4329 \mu_B$, 主要由 Nd 原子磁矩提供, 自旋极化引起的体系 Nd-4f, Ni-3p, Nd-5p 电子自旋劈裂为体系表现磁性的根本原因.

关键词: 密度泛函理论, 电子键结构, 磁性能, 稀土过渡金属间化合物

PACS: 75.10.-b, 75.50.-y

1 引言

稀土化合物材料在高技术行业得到广泛的应用, 稀土碳硼、氮化合物^[1-3]、稀土 (R)- 过渡族 (T) 金属间化合物^[1-4] 在理论研究和实验研究方面有重大意义, 引起国内外研究学者极大关注. RNi_4B 化合物的研究主要源于 Kuźma 等^[5] 对其结构的研究, 研究表明 B 含量为 16.6 at.% 的 R-M-B 化合物具有 $\text{R}_{1+n}\text{M}_{5+3n}\text{B}_{2n}$ 形式, 其结晶化合物以 CeCo_4B ^[6] 结构为主. 德国的 Hermes^[7] 小组主要研究 RErRhZn ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) 的结构和性能, 得出中间价化合物 CeRhZn 为泡利顺磁性物质, PrRhZn 和 NdRhZn 为居里外斯顺磁物质. 稀土化合物理论研究尚处于探索阶段. $\text{Ni}_{13}\text{Nd}_3\text{B}_2$ 是一种稀土过渡族金属间化合物, 同属于六方 CeCo_4B 结构^[8], 在磁性材料的实验研究中意义重大, 特别是对于非晶纳米晶软磁材料, 故对其理论研究将对后期实验具有指导、验证意义. 本文考虑自旋极化修正作用泛函, 以期准确表达自旋作用体系电子作用形式, 研究采用局域自旋密度近似 (LSDA) 模拟 $\text{Ni}_{13}\text{Nd}_3\text{B}_2$ 体系在考虑自旋电子作用下的晶格常数、电子结构和自旋磁性, 以期对 Ni-R-B 稀土过渡金属间化合物理论研究工作提供依据, 并对本课题后续的 $\text{Ni}_{13}\text{Nd}_3\text{B}_2$ 实验研究提供指导.

2 计算模型及方法

$\text{Ni}_{13}\text{Nd}_3\text{B}_2$ 空间群为 $P6/mmm$, Nd 和 Ni 掺杂 CeCo_4B 晶格 Ce 和 Co 位拟合出 $\text{Ni}_{13}\text{Nd}_3\text{B}_2$. 为了减少计算量, 采用课题组已经模拟的 Ni_4NdB 晶格参数^[9], 构建出计算模型 (见图 1), Ni_4NdB 同属于 Ce_4CoB 结构. 实验晶格参数为 $a = 5.005 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$), $b = 5.005 \text{ \AA}$, $c = 10.904 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$.

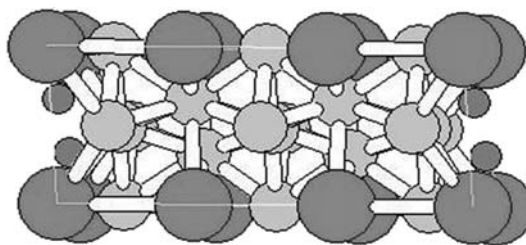


图 1 六方 $\text{Ni}_{13}\text{Nd}_3\text{B}_2$ 晶体结构及 18 个原子坐标

模拟采用 MedeA2.5 下 VASP5.2 软件包 (维也纳从头计算模拟包, Vienna *ab-initio* simulation program), 采用 LSDA 优化几何参数, 模拟体系电子结构、能态密度和电荷分布. Ni 原子电子组态为 $[\text{Ar}]3d^8$, Nd 原子电子组态为 $[\text{Xe}]4f^3$, 采用从头算全电子投影缀加平面波赝势法 PAW 描述电

* 国家自然科学基金 (批准号: 10476024) 和西南科技大学博士基金 (批准号: 11ZX7153) 资助的课题.

[†] E-mail: yiyong@swsut.edu.cn

子-离子相互作用, 模拟采用 $6 \times 6 \times 2$ 网格 (倒空间 k 网格) 对布里渊区进行积分, 模拟平面波截断能 $E_{\text{cut}} = 400.00$ eV, 展宽取 0.2 eV, 优化收敛精细度为每原子 1.0×10^{-6} eV.

3 结果与讨论

3.1 结构优化

首先采用 LSDA 优化 Nd 置换部分 Ni 的 Ni_4NdB 晶体结构, 得到具有 CeCo_4B 结构的 $\text{Ni}_{13}\text{Nd}_3\text{B}_2$ 晶体结构. 表 1 为晶格常数计算值与实验值的比较. 对比表 1 中的计算结果和实验值, 可以发现理论模拟结果与实验值^[10] 一致性很好, 晶格常数误差约为 1.75%, 说明该理论方法计算的结果具有很高的可靠性.

表 1 $\text{Ni}_{13}\text{Nd}_3\text{B}_2$ 晶格常数优化计算值与实验值

| 晶格常数 | 实验值/nm | 计算值/nm | 误差/% |
|----------|-----------|-----------|------|
| <i>a</i> | 0.5025510 | 0.4937747 | 1.75 |
| <i>b</i> | 0.5025510 | 0.4937747 | 1.75 |
| <i>c</i> | 1.095900 | 1.0673055 | 2.61 |

3.2 LSDA 下 $\text{Ni}_{13}\text{Nd}_3\text{B}_2$ 态密度 (DOS) 及能带结构

图 2 为 LSDA 下对体系优化结构所得到的 $\text{Ni}_{13}\text{Nd}_3\text{B}_2$ 能带结构图. 从图中可以看出, 在费米能级附近, 自旋向上的子带和自旋向下的子带都穿过费米面, 表明 $\text{Ni}_{13}\text{Nd}_3\text{B}_2$ 体现金属性质. 图 2 显示费米面附近自旋向下子带数明显多于自旋向上, 说明 $\text{Ni}_{13}\text{Nd}_3\text{B}_2$ 具有一定的磁性. 图 2(b) 显示, 体系带隙宽度为 0.0483(6) eV, 费米能级在靠近价带 $-0.0719(5)$ eV 位置, Alexandrov 和 Kaye^[11] 在研究 YBCO 高温超导氧化物时引入电子比热计算关系:

$$C = k_B N(0) \beta^{-1} \left[\frac{\pi^2}{4} + \frac{(\Delta\beta)^2 \chi(T)}{4\mu_B^2 N(0)} \right],$$

$$\chi(T) = 2\mu_B^2 N(0) \left(1 + \frac{\pi}{4} \right) e^{(-\frac{\beta\Delta}{2})}, \quad (1)$$

式中 $\beta = 1/(k_B T)$, k_B 为玻尔兹曼常数, μ_B 为玻尔磁子, $\chi(T)$ 为自旋磁化率指数. 在绝热近似下, 由费米能级处体系基态单电子最高占据轨道和最低未占据轨道能隙 Δ , 以及对应总电子态密度数 (TDOS) $N(0)$, 推算得出体系电子比热系数为 $\gamma = C/T = 25.567(6)$ mJ·(K²·mol)⁻¹, 说明体系为 Kondo 系综而非重电子金属.

体系费米面附近带隙主要由自旋向下电子能带提供. 结合图 3(a) 和 (b), $\text{Ni}_{13}\text{Nd}_3\text{B}_2$ 费米面附近导带主要由 Nd-4f 构成, 价带主要由 Ni-3d 构成, 图中 TDOS 显示能态密度已经跨越费米能级, 表明体系具有金属性质, 与图 2 分析结果一致, 由此可见 $\text{Ni}_{13}\text{Nd}_3\text{B}_2$ 晶体是一种带隙很小的磁性金属导体.

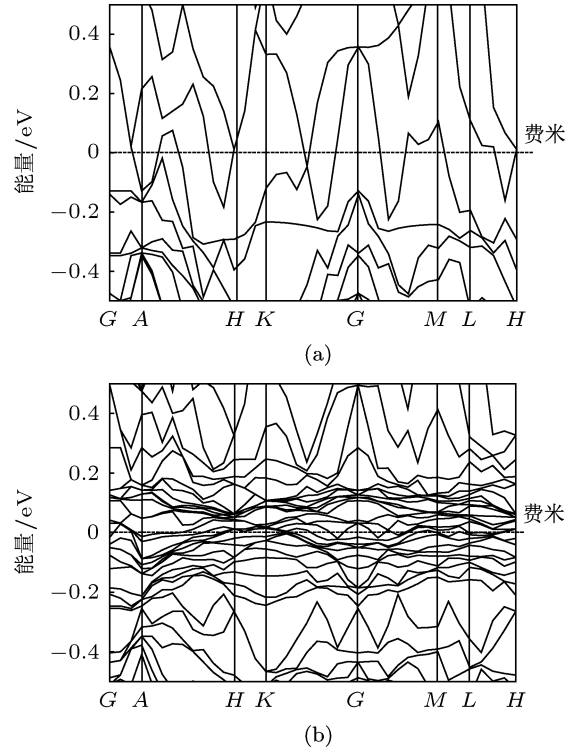


图 2 六方 $\text{Ni}_{13}\text{Nd}_3\text{B}_2$ 费米能级附近能带结构图 (a) 自旋向上能带结构图; (b) 自旋向下能带结构图

材料体系能带主要分三段, 其中在 $-36.51(5)$ eV 到 $-32.73(7)$ eV 区主要由 s (Nd-6s 态轨道电子) 电子提供, Nd-6s 态与 Ni-3p 态轨道电子 DOS 曲线在自旋向下能态部分存在重叠而自旋向上能态部分不存在重叠现象, 说明原子间存在相互作用但未成键, 结合电荷密度 (001) 面分布 (见图 4(a)), Ni 与近邻 Nd 间电子云少量交叠, 存在 s-p 杂化. 自旋极化引起 Nd-6s 态发生自旋劈裂, 交换劈裂能约为 1.43(4) eV, 此外 Nd-6s 态电子在该区域具有一定局域性. $-18.27(1)$ eV 到 $-14.53(3)$ eV 区域主要为 p (Nd-5p 电子) 电子贡献, B-2s 态和 B-2p 态 DOS 曲线平缓, 电子离域性很强, 结合图 4(a), Nd 与近邻 B 原子明显存在电子云交叠而且重叠区域较广, 故认为存在离子键作用, 且成键很强. Ni-3p 态和 Ni-3d 态 DOS 曲线平缓, 电子离域性很强, 结合图 4(b), Nd 与近邻 Ni 原子明显存在电子云交叠而且重叠区域较广, 故认为存在离子键作

用,且成键很强. $-9.55(8)$ eV 到 $8.01(4)$ eV 区域附近 d 和 f (Ni-3d 和 Nd-4f 态电子) 电子为主要贡献, Nd-4f 态电子几乎未参与杂化和电子波函数交叠,这主要是由于高能 Nd-4f 电子深埋在 $5s^2p^66s^2$ 轨道电子内部, DOS 分布在费米面两侧,峰形尖锐,能带带宽很窄,电子局域性很强. B-2p 态与 Ni-3p 态, Ni-4s 态在约 $-5.81(9)$ eV 处 DOS 发生“共振”,亦形成分子轨道. 费米面附近, Ni-3p 态与 Nd-5d

态 DOS 分布相似,存在较强 3p-5d 杂化. Nd-4f 态在价带区自旋反向劈裂(自旋向下电子数多于自旋向上电子数), Ni-3p 和 Nd-5p 态发生相对较弱的自旋正向劈裂,相比之下,反向劈裂程度比正向劈裂的和还要大得多,这种反向劈裂与正向劈裂引起 $Ni_{13}Nd_3B_2$ 自旋能级劈裂,从而引起体系自旋对称性破缺,这是体系铁磁性的主要根源,计算得到其磁矩约为 $8.43292 \mu_B$.

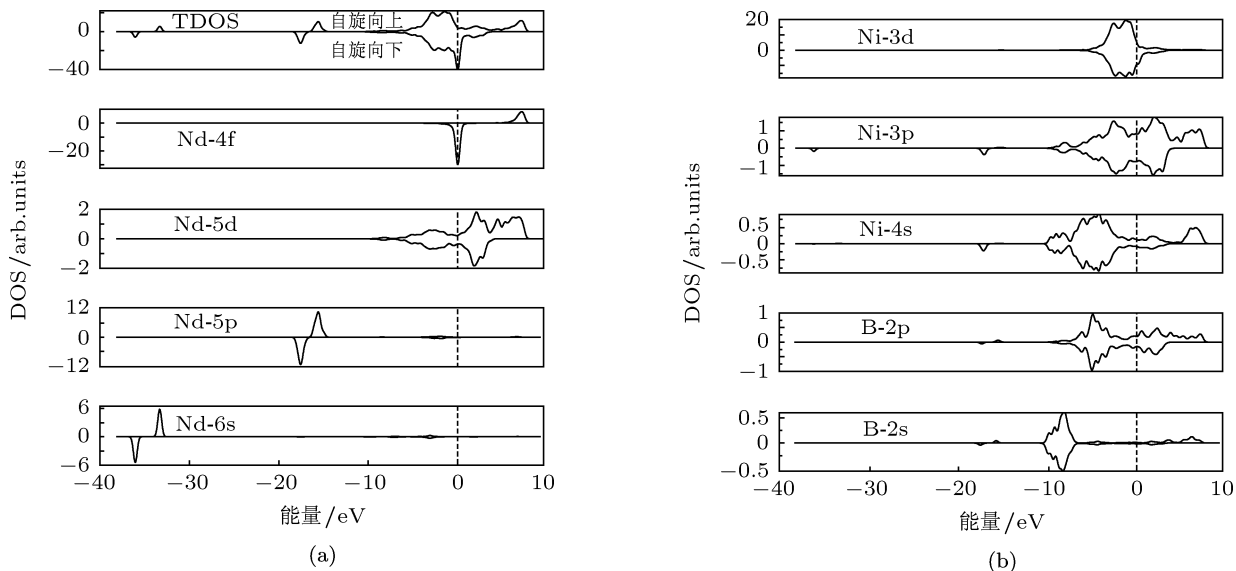


图3 六方 $Ni_{13}Nd_3B_2$ 自旋极化 TDOS 和 Nd, Ni, B 原子分态密度图 (a) TDOS 和 Ni 的分态密度; (b) Ni 和 B 的分态密度

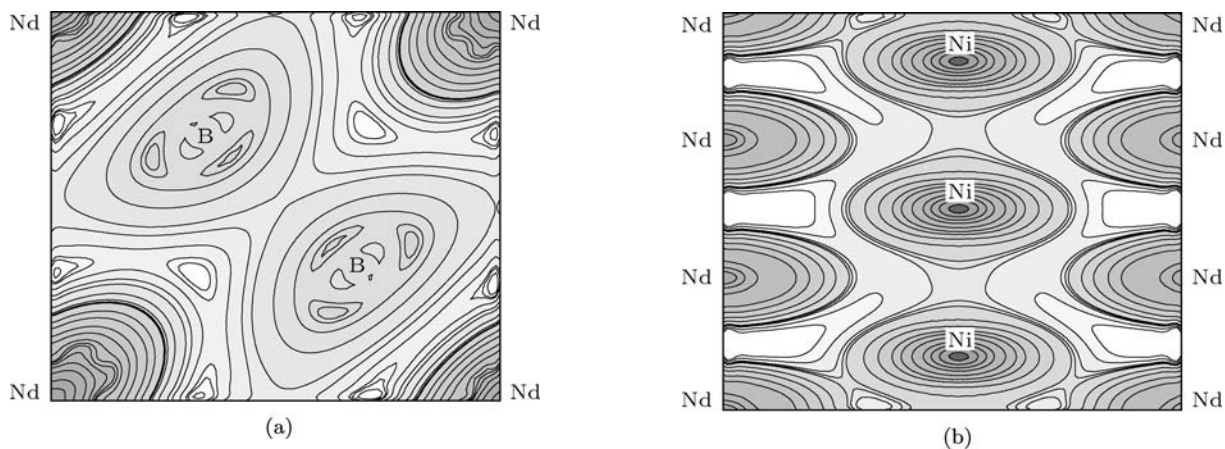


图4 LSDA 下六方 $Ni_{13}Nd_3B_2$ 的电荷密度图 (a) (001) 面; (b) (100) 面

图4为 $Ni_{13}Nd_3B_2$ 在 LSDA 下的平均电荷密度分布图. 结合电荷密度分布和 DOS 图相分析体系的成键及杂化情况: 图4(b)中 Nd 原子失去电子与近邻两个 Ni 原子间成键明显, 离子键为主; Nd

原子与近邻 Nd 原子间存在杂化作用, 该杂化类型通过间隙 Ni 原子形成间接交换相互作用, 为 $4f-5d-3d-5d-4f$ 杂化作用形式; 近邻 Ni 原子间电子波函数存在少部分重叠, 则 Ni-Ni 间形成较弱共价键.

图 4(a) 中明显失电子原子 Nd 与两个近邻 B 受电子原子形成较强离子键 (与图 3 结果一致).

LSDA 下得到 Ni 原子磁矩约为 $3.06 \mu_B$, Nd 原子磁矩为 $-11.48 \mu_B$ (负值代表自旋方向相反), 总磁矩约为 $-8.43292 \mu_B$, 体系呈现铁磁耦合状态, 这与实验中过渡金属元素子晶格 - 轻稀土元素子晶格形成铁磁耦合相符合^[12], 共有 Nd-5d 电子的自旋传递交换作用使得 Nd-4f 电子和 Ni-3d 电子自旋动量方向相同, 形成 3d-5d 杂化类型.

4 结论

采用密度泛函理论下近似 LSDA 研究 $Ni_{13}Nd_3B_2$ 稀土过渡族金属间化合物在自旋极化条件下的电子结构、能带结构及磁性特征, 研

究发现:

1) 从态密度和能带图中, $Ni_{13}Nd_3B_2$ 体系为带隙为 $0.0483(6) \text{ eV}$ 的磁性金属导体, 比热系数为 $25.567(6) \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. LSDA 下, 费米面价带区体系 Ni, B 原子间存在 sp 杂化作用形式, Ni, Nd 主要存在 3d-5d 杂化作用和离子键合作用两种作用; Ni-Nd 在费米面下价带中部形成分子轨道; Ni-Nd 在价带最低处形成离子键作用;

2) 从电荷密度分布图中, 证实近邻 Nd 原子间存在明显电子云共有化现象, 以杂化作用形式存在; 近邻 Ni 原子与最近邻 Nd 间电子云包含重叠, 可能存在 4f-5d-3d-5d-4f 杂化作用形式, 明显失电子原子 Nd 原子与两个近邻 B 受电子原子形成较强离子键.

-
- [1] Severin L, Gasche T, Brooks M S, Johansson B 1993 *Phys. Rev. B* **48** 13547
- [2] Oesterreicher H, Parker F T 1984 *Appl. Phys.* **55** 4334
- [3] Zhang C W, Li H, Dong J M, Wang Y J, Pan F C, Guo Y Q, Li W 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1814 (in Chinese) [张昌文, 李华, 董建敏, 王永娟, 潘凤春, 郭永权, 李卫 2005 物理学报 **54** 1814]
- [4] Zhang J H, Liu S, Gu F, Yang L J, Liu M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2928 (in Chinese) [张加宏, 刘甦, 顾芳, 杨丽娟, 刘楣 2006 物理学报 **55** 2928]
- [5] Bilonizhko N S, Krik B I, Kuźma Y B 1982 *Doporidi Akademii Nauk Ukrains'koi RSR, Seriya B* **1982** 21
- [6] Yu B, Kuz'ma, N S Bilonizhko 1974 *Sov. Phys. Crystallogr.* **18** 447
- [7] Hermes W, Al Alam A F, Matar S F, Pöttgen R 2008 *Solid State Sci.* **10** 1895
- [8] Toliński T, Andrzejewski B, Kowalczyk A, Trybul Z, Baszyński J 2003 *J. Magn. Magn. Mater.* **267** 402
- [9] Yi Y, Ding Z J, Li K, Tang Y J, Luo J S 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 097053 (in Chinese) [易勇, 丁志杰, 李恺, 唐永建, 罗江山 2011 物理学报 **60** 097053]
- [10] Plugaru N, Rubin J, Bartolome J, Piquer C 2005 *J. Magn. Magn. Mater.* **290** 1563
- [11] Alexandrov A S, Kaye G J 1999 *J. Phys. Condensed Matter* **11** 15
- [12] He Z Q, He W W 1990 *J. Rare Eart.* **8** 145 (in Chinese) [黄智全, 何文望 1990 中国稀土学报 **8** 145]

First-principles study of Ni-based metal compound*

Tang Zhi-Qiang Qi Yan-Yong Yi Yong[†] Ding Zhi-Jie

(Southwest University of Science and Technology and Laboratory for Extreme Conditions Matter Properties, Mianyang 621010, China)

(Received 8 April 2011; revised manuscript received 21 June 2011)

Abstract

The rare earth-transition (R-T) intermetallics has excellent physical and chemical properties. The electronic structure, the band structure and the magnetic properties of the compound $\text{Ni}_{13}\text{Nd}_3\text{B}_2$ are studied by using the first-principles plane wave pseudopotential method and the local spin-density approximation (LSDA). The calculation results indicate that this system is a metallic conductor with a very small band gap. The system has very complex bonding, where Nd atoms and the neighboring Ni and B atoms form ionic bonding, whereas Ni atoms and the neighboring Ni atoms form covalent bonding. Under LSDA approximation, the system has Nd-Ni ferromagnetic coupling, and the total magnetic moment ($\approx 8.4329 \mu_{\text{B}}$) is provided by the local Nd magnetic moment. The Nd-4f, Ni-3p, Nd-5p electron spin splittings due to spin polarization result in the magnetic system.

Keywords: density functional theory, electronic structure, magnetic property, rare earth-transition metal compound

PACS: 75.10.-b, 75.50.-y

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10476024) and the Science Research Foundation for the Doctor of Southwest University of Scientific and Technology, China (Grant No. 11ZX7135).

[†] E-mail: yiyong@swsut.edu.cn