

# Dy 在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶格中的占位及其对 Fe 原子磁矩影响的第一性原理计算\*

郝红飞 王静 孙锋 张澜庭†

(上海交通大学材料科学与工程学院, 平野真一创新研究所, 上海 200240)

(2012 年 10 月 18 日收到; 2013 年 1 月 29 日收到修改稿)

基于第一性原理投影缀加波和梯度校正局域密度近似 (PAW-GGA), 研究了  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  和  $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  的基态晶格属性, 进而对 Dy 在  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  晶格中的掺杂进行了研究, 并采用 GGA+ $U$  的方式进行了原子磁矩计算, 并与自旋轨道耦合 (SOI) 计算结果进行了对照. 置换计算表明, Dy 原子倾向于置换  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  晶格中 4f 位的稀土原子. 磁矩计算表明, 在  $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $R$ : 稀土元素) 晶格中, 4f 位的稀土元素与 Fe 原子作用更强, 对磁性能的影响更大. 稀土原子与 Fe 的作用与距离呈正相关.

**关键词:**  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , 晶格占位, 形成能, 原子磁矩

**PACS:** 75.30.Cr, 75.30.Et, 75.30.Gw

**DOI:** 10.7498/aps.62.117501

## 1 引言

稀土永磁材料在各个领域都有着广泛的用途. 钕铁硼作为第三代永磁材料, 越来越多的被应用于电动汽车电机及风力发电电机之中<sup>[1]</sup>. 为获得高矫顽力的钕铁硼磁体, 通常采用 Dy 合金化的方法<sup>[2]</sup>, 但不可避免的会导致剩磁的下降. Dy 在钕铁硼磁体中的合金化以 Dy 原子置换  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  硬磁相中 Nd 原子的方式进行, 因此细致研究 Dy 在  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  晶胞中的优先占位, 对理解 Dy 元素对钕铁硼磁体性能的影响规律有着重要意义.

由于  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  晶体结构的复杂性, 基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理计算成为了研究其电子结构以及磁性能的有效手段. 从 Nordstorm 等<sup>[3]</sup> 计算  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  中 Fe 的原子磁矩到 Tanaka 等<sup>[4]</sup> 使用第一性原理研究并计算了  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  和  $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  稀土原子的晶格场因子, 对  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  化合物的物理本质有了深入认识. 从组成元素考虑, 影响  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  磁性能的因素有稀土元素<sup>[5]</sup>、过渡族金属元素<sup>[6]</sup> 以及非金属元素<sup>[7]</sup>, 其中对稀土元素

的研究和关注最多.  $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $R$ : 稀土元素) 晶格中稀土元素的晶体学不等价的位置有两个: 4f 位和 4g 位, 实验测量中可以看到其呈现了不同的磁矩. 本文通过在  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  晶格中 Nd 的 4f 位和 4g 位上分别置换 Dy 原子的方式, 研究了稀土原子 Dy 在  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  中的优先占位, 以及掺杂对化合物中 Fe 原子磁矩的影响.

## 2 计算方法

### 2.1 计算参数

计算采用 VASP5.2 软件包 (维亚纳从头计算模拟包, Vienna Ab-initio Simulation Package), 采用 PAW-GGA 对晶胞参数进行优化. 使用自洽-自旋极化方法模拟体系的电子结构、磁性能及电荷密度. 其中能量收敛判据为  $1 \times 10^{-5}$  eV/atom, 取平面波的截断能为  $E_{\text{cut}} = 415$  eV, 原子受力不超过 0.02 eV/nm, 第一布里渊区按  $5 \times 4 \times 3$  进行分格. 考虑到稀土离子有比较大的轨道角动量<sup>[8]</sup>, 为了估量自旋轨道耦合 (SOI) 的贡献, 对  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  进行了

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51171111) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: lantingzh@sjtu.edu.cn

SOI 计算, 并与自洽自旋极化方法进行了对照.

由于镧系金属 4f 电子的高度局域化特性, 需将 4f 电子作为半芯态处理. 在 VASP 的赝势中, 对 4f 电子进行标准的局域处理, 其中选取的 Nd 的赝势中 3 个 4f 电子为芯态, 1 个 4f 电子为价态, Dy 的赝势中 9 个 4f 电子为芯态, 1 个 4f 电子为价态. 由于 4f 电子无关键合作用, 这种处理方式可以比较好的描述化合物的结合能与形成能. 但在计算磁性性质的时候, 自旋磁化密度 4f 态和它对价态的影响在计算中应予纳入, 因此需要在计算中进行修正. 引入描述类似 Hartree-Fock 类的库仑交互作用参数  $U$  (GGA+ $U$ ) 计算化合物的原子磁矩, 根据文献报道<sup>[9,10]</sup> 以及对三元系中的 Fe 原子磁矩的计算结果与实验对比, 本文中在磁矩计算部分采用 GGA+ $U$  的方式, 皆选取  $U = 6$  eV.

## 2.2 晶胞结构的建立

$R_2Fe_{14}B$  是四方结构, 空间群  $P4_2/mnm$ . 选取室温下的晶格常数构建初始晶胞, 如图 1, ( $Nd_2Fe_{14}B$ :  $a = b = 0.8805$  nm,  $c = 1.2206$  nm<sup>[11]</sup>;  $Dy_2Fe_{14}B$ :  $a = b = 0.8760$  nm,  $c = 1.2013$  nm<sup>[12]</sup>).  $1 \times 1 \times 1$  的

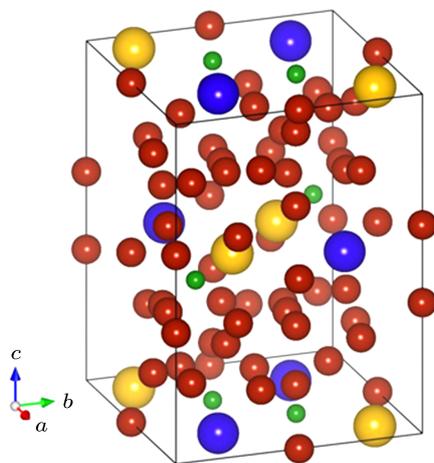
晶胞由 4 个  $R_2Fe_{14}B$  分子式组成, 在一个晶胞内有 68 个原子, 其中有 8 个  $R$  原子, 56 个 Fe 原子, 4 个 B 原子.  $R$  原子有两个不等价晶体学位置 (4f, 4g), Fe 原子有 6 个不等价晶体学位置 (4c, 4e, 8j<sub>1</sub>, 8j<sub>2</sub>, 16k<sub>1</sub>, 16k<sub>2</sub>), B 原子有仅一个不等价晶体学位置 (4f).

## 3 计算结果与讨论

### 3.1 结构研究

利用 Murnaghan 方程<sup>[13]</sup> 对弛豫后晶胞体积优化和原子弛豫进行拟合, 得到基态下  $Nd_2Fe_{14}B$  及  $Dy_2Fe_{14}B$  的平衡晶格常数, 如表 1.

经弛豫后,  $Nd_2Fe_{14}B$  的基态平衡晶格常数比实验值<sup>[11]</sup> 分别低 0.84%和 0.90%,  $c/a$  值低 0.07%;  $Dy_2Fe_{14}B$  的基态平衡晶格常数比实验值<sup>[12]</sup> 分别低 1.00%和 1.29%,  $c/a$  值低 0.29%. 可知在计算中, 基态平衡晶格常数与实验值非常接近. 计算环境为绝对零度, 实验值为室温下数据, 可以解释计算值比实验值略低. 同时对原子位置进行了充分的弛豫, 晶胞内原子相对位置变化幅度小于 0.09 Å, 可以推知建立的  $R_2Fe_{14}B$  晶格具有较好的结构稳定性.



- Nd-4f
- Nd-4g
- Fe
- B

Atom	Site	$x$	$y$	$z$
Nd	4f	0.1415	0.1415	0
Nd	4g	0.7313	0.2687	0
Fe	4c	0	0.5000	0
Fe	16k <sub>1</sub>	0.7235	0.0671	0.3731
Fe	16k <sub>2</sub>	0.4621	0.1413	0.3237
Fe	8j <sub>1</sub>	0.4021	0.4021	0.2951
Fe	8j <sub>2</sub>	0.1826	0.1826	0.2535
Fe	4e	0	0	0.3856
B	4f	0.3757	0.3757	0

图 1  $Nd_2Fe_{14}B$  晶体的晶胞模型及原子占位

表 1  $Nd_2Fe_{14}B$  和  $Dy_2Fe_{14}B$  的晶格弛豫结果

	$Nd_2Fe_{14}B$			$Dy_2Fe_{14}B$		
	Calc.	Expt. <sup>[6]</sup>	$\Delta/\%$	Calc.	Expt. <sup>[7]</sup>	$\Delta/\%$
$a/\text{nm}$	0.8731	0.8805	-0.84	0.8672	0.876	-1.00
$c/\text{nm}$	1.2096	1.2206	-0.90	1.1858	1.2013	-1.29
$c/a$	1.385	1.386	-0.07	1.367	1.371	-0.29

为研究 Dy 在  $Nd_2Fe_{14}B$  中的优先占位及其对磁性能影响, 兼顾掺杂结构的晶格稳定性及实际应用的掺杂量, 用 Dy 原子在  $Nd_2Fe_{14}B$  晶胞内部的 (002) 面上进行替换, 分别替换 (002) 面 4f 位的一对 Nd 原子及 4g 位的一对 Nd 原子, 掺杂浓度原子百分比为 2.9%, 相应的化学式为  $(Nd_{0.75}Dy_{0.25})_2Fe_{14}B$ .

### 4 形成能及结构稳定性的研究

化合物的形成能是该化合物的总能量与各纯组元间的总能量差. 对  $R_2Fe_{14}B$  可表达为

$$E^{format} = E^{2-14-1} - (2E^R + 14E^{TM} + E^B), \quad (1)$$

其中  $E_{format}$  为  $R_2Fe_{14}B$  的形成能,  $E^{2-14-1}$  为  $R_2Fe_{14}B$  的总能量,  $E^R$  为稀土元素  $R$  单质的总能量,  $E^{TM}$  为过渡族金属  $Fe$  单质的总能量,  $E^B$  为  $B$  单质的总能量.

置换能则是掺杂化合物与未掺杂化合物间形成能的差:

$$E_{sub} = E_{format}^{(R_{0.75}R'_{0.25})_2Fe_{14}B} - E_{format}^{R_2Fe_{14}B}. \quad (2)$$

为计算各单质的总能量, 对  $Nd, Dy, Fe, B$ <sup>[14-17]</sup> 纯组元的晶胞结构在相同的计算环境下进行弛豫, 计算所得的总能量值如表 2. 相应可得  $Nd_2Fe_{14}B, Dy_2Fe_{14}B$  和  $(Nd_{0.75}Dy_{0.25})_2Fe_{14}B$  的形成能及置换能, 如表 3.

形成能计算表明  $Dy_2Fe_{14}B$  比  $Nd_2Fe_{14}B$  形成能更低, 与实验结果相符.  $Dy$  在  $Nd_2Fe_{14}B$  晶胞中掺杂的置换能为负值, 表明  $Dy$  元素使  $R_2Fe_{14}B$  晶胞更加稳定. 当  $Dy$  占据 4f 位时化合物的形成能较

$Nd_2Fe_{14}B$  降低了 28.9%, 置换能为  $-1.113$  eV/unit. 当  $Dy$  占据 4g 位时, 形成能较  $Nd_2Fe_{14}B$  降低了 24.9%, 置换能为  $-0.959$  eV/unit. 说明  $Dy$  原子可自发进入  $Nd_2Fe_{14}B$  晶体置换  $Nd$  原子, 并优先占据 4f 位.

表 2 计算的各单质的总能量

	Nd	Dy	Fe	B
$E_{tot}/(eV/atom)$	-4.712	-4.526	-8.164	-6.686

表 3 三元及 Dy 掺杂 (4f 位和 4g 位) 的  $R_2Fe_{14}B$  晶格的形成能

	$Nd_2Fe_{14}B$	$(Nd_{0.75}Dy_{0.25})_2Fe_{14}B$		$Dy_2Fe_{14}B$
		4f-Dy	4g-Dy	
$E_{tot}/(eV/unit)$	-525.453	-526.193	-526.040	-527.839
$E_{format}/(eV/unit)$	-3.846	-4.959	-4.805	-7.721
$E_{sub}/(eV/unit)$	—	-1.113	-0.959	—

### 5 Dy 掺杂对 Fe 原子磁矩的影响

在进行  $GGA+U$  修正计算后,  $R_2Fe_{14}B$  晶胞中各原子的磁矩如表 4.

表 4 三元及 Dy 掺杂 (4f 位和 4g 位) 的  $R_2Fe_{14}B$  晶格的 Fe 原子磁矩计算结果及 APW+lo<sup>[18]</sup> 及实验值<sup>[19]</sup> 的对照

	$Nd_2Fe_{14}B$				$Dy_2Fe_{14}B$		$(Nd_{0.75}Dy_{0.25})_2Fe_{14}B$	
	本工作		APW+lo <sup>[18]</sup>	Exp. <sup>[19]</sup>	本工作	Exp. <sup>[19]</sup>	4f-Dy	4g-Dy
	(SOI)	(w/o SOI)						
B	-0.15	-0.15	-0.17	0	-0.15	0	-0.15	-0.15
Fe(4c)	2.33	2.35	2.47	2.75	2.21	2.4	2.33	2.34
Fe(16k <sub>1</sub> )	2.15	2.16	2.29	2.6	2.18	2.6	2.18	2.19
Fe(16k <sub>2</sub> )	2.24	2.25	2.38	2.6	2.17	2.5	2.22	2.23
Fe(8j <sub>1</sub> )	2.15	2.14	2.31	2.3	2.10	2.5	2.14	2.15
Fe(8j <sub>2</sub> )	2.63	2.64	2.74	2.85	2.64	3	2.66	2.67
Fe(4e)	1.95	1.95	2.16	2.1	2.12	2.5	1.94	1.95

与文献报道的实验值及缀加平面波加局域轨道 (APW+lo) 计算结果相比较, 本文的计算结果与之符合很好. SOI 的计算结果表示, 轨道磁矩贡献不大, 磁矩变化并不明显. 这可能是由于在 VASP 的稀土元素的 GGA 势函数处理有关. 考虑 SOI 计算所得的能量比自洽 - 自旋极化计算的要低 ( $E_{tot} = -527.973$  eV).

所计算的化合物中, B 的原子磁矩为

$-0.15 \mu_B/atom$ , 对化合物总体磁矩基本无贡献. 不同晶体占位的 Fe 原子中, Fe(8j<sub>2</sub>) 的磁矩均为最高, Fe(4c) 和 Fe(4e) 均较低. 对于  $Nd_2Fe_{14}B$  和  $Dy_2Fe_{14}B$  晶格中各原子磁矩分析可知, 对  $R_2Fe_{14}B$  磁矩贡献最大的为 Fe 原子, 且在  $Dy_2Fe_{14}B$  中, Fe 的原子磁矩比  $Nd_2Fe_{14}B$  中均有一定程度的降低. 与  $Nd_2Fe_{14}B$  相比, 在 Dy 原子掺杂的  $(Nd_{0.75}Dy_{0.25})_2Fe_{14}B$  晶格中 Fe 原子的磁矩值都呈

降低趋势, 相比占据 4g 位置的 Dy 原子, 占据 4f 位置的 Dy 原子使 Fe 原子的磁矩有了进一步的下降.  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  和  $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  单胞磁矩的实验值分别有报道为  $37.7 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  和  $11.3 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ <sup>[20]</sup>. 由于 Dy 原子倾向于首先占据 4f 位置, 因此在低掺杂的情况下, 对  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  磁矩的影响会更大一些.

(002) 面上 Dy 原子的置换一定程度上破坏了  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  的晶格对称性, 将晶胞内每个原子视为非等同原子进行分析. 发现掺杂后 (002) 晶面周围的 Fe 原子的磁矩相对变化更大. 在  $(\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  晶胞中, 根据原子间距分析, 在具有相同晶格占位 (例如  $8j_2$  位) 的 Fe 原子中, 与掺杂 Dy 原子距离在  $5.0 \text{ \AA}$  以内的 Fe 原子磁矩值比与之间距大于  $5.0 \text{ \AA}$  的 Fe 原子要低 0.5% 左右. 这说明了稀土原子对 Fe 原子的磁矩影响与原子间距甚为密切.

通过电荷密度图, 可以清晰地观察到  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  中的电子云分布. 图 2 中的电荷密度图参数均为电荷密度最高为 0.1 个单位, 最低为 0, 其中等高线密度为 0.01 单位. 由图 2 在  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  和  $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  电荷密度图中见: 1) 多数电荷都集中在 Fe 原子周围; 2) Fe 原子周围的电子云没有呈现出很好的球对称性, 皆向 B 原子扭曲; 3) 稀土原子并未与 Fe 原子和 B 原子形成很强的共价键; 4) B 原子呈现了明显的各向异性, 与周围原子呈现了明显的共价结构, 说明 B 原子虽然对磁矩基本没有贡献, 但是对形成  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  晶体结构起了重要作用<sup>[21,22]</sup>.

由于 Dy 属于重稀土元素, 在  $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  中, Dy 周围 Fe 原子电子云各向异性相比  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  要强, 这与 Tanaka 研究相符<sup>[4]</sup>. B 作为  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  的骨架形成元素, 图 2 中显示 Fe 与 B 在  $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  中呈现了更强的共价键特性, 这解释了在形成能计算值以及实验中观察到的  $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  更加稳定的现象.

在  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  中, R-R 以及 R-Fe 的原子间距都较远, 因此 4f 电子云以及 4f 和 3d 电子云都不会重叠, 而是通过传导电子为媒介产生间接交换作用, 因此 3d 金属的自旋磁矩和 4f 金属的自旋磁矩总是反平行排列. 根据 Hund 法则, 在  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  等轻稀土化合物中, 亚电子层中电子填充未达到半满, 稀土金属的原子磁矩与 4f 金属的自旋方向相反, 因此 Fe 的 3d 电子自旋磁矩与稀土金属原子磁矩是同向平行排列, 即铁磁性耦合; 而在  $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  等重稀土化合物中, 亚电子层中电子达到或超过半满, 稀土金属的原子磁矩与 4f 金属的自旋方向相同, 因此 Fe

的 3d 电子自旋磁矩和稀土原子磁矩是亚铁磁性耦合的. 这解释了 Dy 原子周围的 Fe 原子磁矩比 Nd 原子周围低的原因.

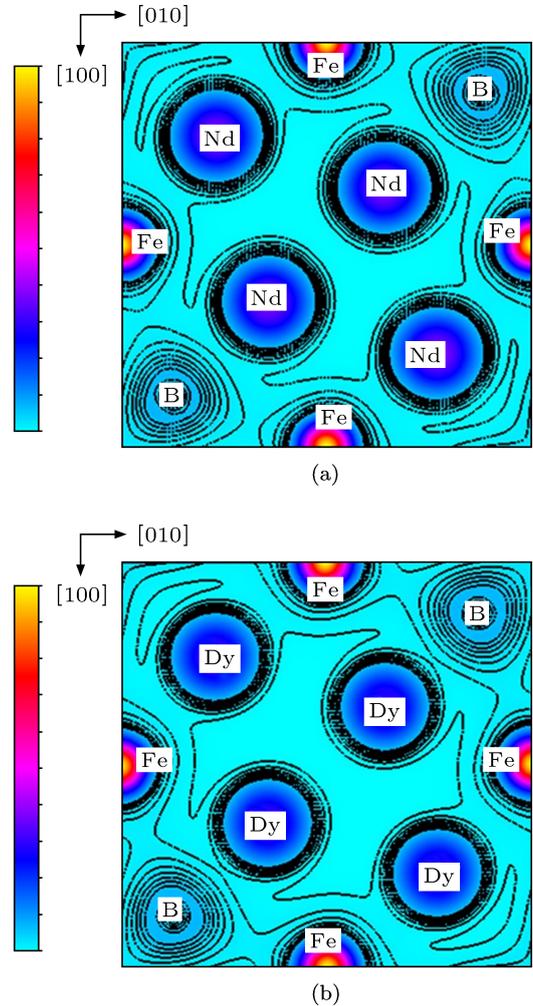


图 2  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (002) 面的电荷密度图 (a)  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ; (b)  $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

在  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  中原子间距对磁性有很重要的影响<sup>[23]</sup>, 在  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  中, 4f 位的 Nd 原子与 Fe 原子的距离平均为  $5.09 \text{ \AA}$ , 4g 位的 Nd 原子与 Fe 原子的平均距离为  $5.77 \text{ \AA}$ . 在  $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  中, 4f 位的 Dy 原子与 Fe 原子的距离平均为  $4.98 \text{ \AA}$ , 4g 位的 Dy 原子与 Fe 原子的平均距离为  $5.67 \text{ \AA}$ . 4f 位的稀土元素与 Fe 的距离更近, 这可能是导致 4f 位稀土原子对周围 Fe 原子磁矩影响更大的因素.

## 6 结论

采用基于第一性原理投影缀加波和梯度修正局域密度近似 (PAW-GGA), 对  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  和  $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  的基态晶格属性及 Dy 在  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  的掺

杂进行了研究, 并采用了 GGA+*U* 的修正方式对 Dy 掺杂对磁矩的影响做了研究:

1. Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 及 Dy<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 三元化合物的计算结果显示: Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 的形成能为  $-3.846$  eV/unit; Dy<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 的形成能为  $-7.721$  eV/unit. Dy<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 晶格比 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 晶格更加稳定.

2. 4f 位置换 Dy 原子的形成能比 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 纯晶胞降低了 28.9%, 置换能为  $-1.113$  eV/unit. 4g 位置换 Dy 原子的形成能比 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 纯晶胞则降低

了 24.9%, 置换能为  $-0.959$  eV/unit. 这表明 Dy 原子倾向于置换 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 中的 Nd 原子, 并倾向于占据 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 晶胞中的 4f 位.

3. 计算表明了 Dy 原子与周围 Fe 原子的耦合磁矩比 Nd 原子与 Fe 原子耦合磁矩低, 并且计算结果显示, 稀土原子在 4f 位上对 Fe 原子的磁矩影响更大, 这可能与 4f 稀土原子与 Fe 原子距离较近有关.

感谢 HIMI-Toyota 合作项目对本研究的支持.

- [1] Gutfleisch O, Willard M A, Brück E, Chen C H, Sankar S G, Liu J P 2011 *Adv. Mater.* **23** 821
- [2] Matsuura Y 2006 *J. Magn. Magn. Mater.* **303** 344
- [3] Nordstrom L, Johansson B, Brooks M S S 1993 *J. Phys.: Condens. Matter.* **5** 7859
- [4] Tanaka S, Moriya H, Tsuchiura H, Sakuma A, Diviš M, Novák P 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 07A702
- [5] Zhu Y, Zhao T, Jin H, Yang F, Xie J, Li X, Zhao R, de Boer F R 1989 *IEEE Tran. on Mag.* **25** 3443
- [6] Wang H Y, Zhao F A, Chen N X, Liu G 2005 *J. Magn. Magn. Mater.* **295** 219
- [7] Sui Y C, Zhang Z D, Liu W, Xiao Q F, Zhao T, Zhao X G, Chuang Y C 1997 *J. Magn. Magn. Mater.* **172** 285
- [8] Jiang S T, Li W 2003 *Condensed matter magnetic physics* (Beijing: Science Press) p225 (in Chinese) [姜寿亭, 李卫 2003 凝聚态磁性物理 (北京: 科学出版社) 第 225 页]
- [9] Hiroshi M, Hiroki T, Akimasa S 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 07A740
- [10] Loschen C, Carrasco J, Neyman M K, Illas F 2007 *Phys. Rev. B* **75** 035115
- [11] Herbst J F, Croat J J, Yelon W B 1985 *J. Appl. Phys.* **8** 57
- [12] Herbst J F, Yelon W B 1985 *J. Appl. Phys.* **57** 2343
- [13] Mumaghan F D 1944 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30** 244
- [14] Lundin C E, Yamamoto A S, Nachman J F 1965 *Acta Metall.* **13** 149
- [15] Morozkin A V 2002 *J. Alloys Compd.* **345** 155
- [16] Giles P M, Longenbach M H, Marder A R 1971 *J. Appl. Phys.* **42** 4290
- [17] Switendick A C, Morosin B 1991 *AIP Conf. Proc.* **231** 205
- [18] Tanaka S, Moriya H, Tsuchiura H, Sakuma A, Diviš M, Novák P 2011 *J. Phys.: Condens. Matter.* **266** 012045
- [19] Zhou S Z, Dong Q F 2004 *Sintered NdFeB rare earth permanent magnet materials and technology* (Beijing: Metallurgical Industry Press) p138 (in Chinese) [周寿增, 董清飞 2004 烧结钕铁硼稀土永磁材料与技术 (北京: 冶金工业出版社) 第 138 页]
- [20] Hirotsawa S, Matsuura Y, Yamamoto H, Fujimura S, Sagawa M, Yamauchi H 1986 *J. Appl. Phys.* **59** 873
- [21] Ching W Y, Gu Z Q 1987 *J. Appl. Phys.* **61** 3718
- [22] Gu Z Q, Ching W Y 1987 *Phys. Rev. B* **36** 8530
- [23] Tanaka S, Moriya H, Tsuchiura H, Sakuma A, Diviš M, Novák P 2011 *J. Phys.: Conf. Ser.* **266** 012045

# First-principles calculation of preferential site occupation of Dy ions in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ lattice and its effect on local magnetic moments of Fe ions\*

Hao Hong-Fei Wang Jing Sun Feng Zhang Lan-Ting<sup>†</sup>

(Hirano Institute for Materials Innovation, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

(Received 18 October 2012; revised manuscript received 29 January 2013)

## Abstract

The ground states of lattice properties, formation energy and magnetizations of  $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $R$ : rare-earth element) were calculated by the first-principles method based on the generalized gradient approximation (PAW-GGA). GGA+ $U$  method was applied to deal with local magnetic moments from 4f shell of rare-earth elements. Magnetic moments were calculated with and without spin-orbital interactions (SOI). Site occupation of Dy ions in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  lattice is studied by partial substitution of Dy for Nd on different lattice sites. Calculated substitution energy indicates that the  $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  is more stable than  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  and the Dy ions prefer to occupy the 4f sites in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  lattice. It is also found that rare-earth ions occupying the 4f sites will interact more strongly with Fe ions and thus show a greater impact on the local magnetization of Fe. The interaction between rare-earth ions and Fe ions is positively correlated with distance.

**Keywords:**  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , site occupation, formation energy, local magnetic moments

**PACS:** 75.30.Cr, 75.30.Et, 75.30.Gw

**DOI:** 10.7498/aps.62.117501

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51171111).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: lantingzh@sjtu.edu.cn