

用 LMTO 方法研究 ThMn_{12} 型硬磁材料 $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$ 的电子结构与磁性

祁守仁 黄晓东 张 岩 黄新堂 甘仲惟 向 荣

(华中师范大学物理系, 武汉 430070)

(1995 年 4 月 17 日收到; 1995 年 8 月 21 日收到修改稿)

简要介绍了线性 Muffin-tin 轨道(LMTO)方法, 并对 $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$ 以及掺 N 原子后材料的电子结构作了计算, 从而得到态密度的变化, 求出了对应的磁矩; 分析了掺 N 原子后磁矩变化的机理; 并将其结果与 Mössbauer 谱的数据作了比较; 指出了填隙 N 原子后, 8j 位磁矩有最小值.

PACC: 7550B

1 引 言

ThMn_{12} 型稀土硬磁材料的实验研究已有不少文献报道^[1-4], 对其微观机理、电子结构方面的研究, 尚显得十分薄弱. Coehoorn 曾用缀加平面波(APW)方法计算过 YFe_8M_4 (M 为过渡金属)^[5], Li 和 Coey 用原子轨道正交线性组合(OLCAO)方法计算了 $\text{YFe}_{11}\text{TiN}$ ^[6]. 本文采用线性 Muffin-tin 轨道(LMTO)方法对 $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$ 及掺 N 原子后材料的电子结构进行了计算, 从所得到的态密度变化, 求出了对应磁矩, 分析了掺 N 原子后磁矩变化的微观机理.

LMTO 方法相对高斯轨道(LCAO)、APW、KKR(格林函数)等方法而言, 具有速度快, 易收敛的特点, 尤其它能自治, 对初值的选取有一定的自由度, 所以特别适用于具有复杂晶体结构的密堆积固体材料的计算.

2 原理与计算方法

ASA-LMTO 方法是采用 Muffin-tin 轨道的线性组合在原子球近似下的一种能带方法^[7,8]. 在 Muffin-tin 轨道的计算过程中, 采用半相对论的 Dirac 方程, 忽略自旋-轨道的耦合. 电子之间的交换作用, 采用 Bath-Hedin 局域自旋密度模型. LMTO 方法取与能量无关的 Muffin-tin 轨道作为基函数, 其基函数取为^[7]

$$X_L^K(r) = \frac{\Phi_{ilm}(-l-1, r-q)}{\sqrt{s_l/2}\Phi_{il}(-)}\delta_{q'q} - \sum \frac{\Phi_{i'l'm'}(l', r-q')}{2(2l'+1)\sqrt{s_{l'}/2}\Phi_{i'l'}(+)}S_{L'L}^K. \quad (1)$$

当基函数选定后, 运用变分原理, 久期方程可以化为

$$\sum_L (H_{L'L}^K - E_j^K O_{L'L}^K) A_{Lj}^K = 0. \quad (2)$$

矩阵表示式中可以把它分解为两部分,一部分仅与晶体结构有关,另一部分仅反映 Muffin-tin 球内的离子实势,即反映晶体结构的几何特征与原子特征彼此独立,反映几何特征量只需要计算一次,从而使计算效率提高.

$\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$ 为 ThMn_{12} 型结构,如图 1 所示.它属四方结构,空间群为 $I4/mmm$.计算中晶格类型取体心四方布喇菲格子,每个格点对应的原胞如图 2 所示.原子位置坐标如表 1 所示.图 1 中其它的格点可通过平移对称性操作获得.计算中有 13 个不等价的原子,考虑填隙一个原子后,共 14 个原子.它们共分为 6 类:1)一个 Nd 原子占 $2a$ 位;2)4 个 Fe 原子占 $8f$ 位;3)4 个 Fe 原子占 $8j$ 位;4)两个 Fe 原子占 $8i$ 位(计算中取两个 Fe 原子占最邻近位还是次邻近位,对结果的影响不大,计算中取次邻近位);5)两个 Mo 原子占 $8i$ 位(情况同 Fe 原子占 $8i$ 位);6)填隙原子占 $2b$ 位.在结构因子的计算中,晶格参数取自我们的实验结果^[9](见表 2).

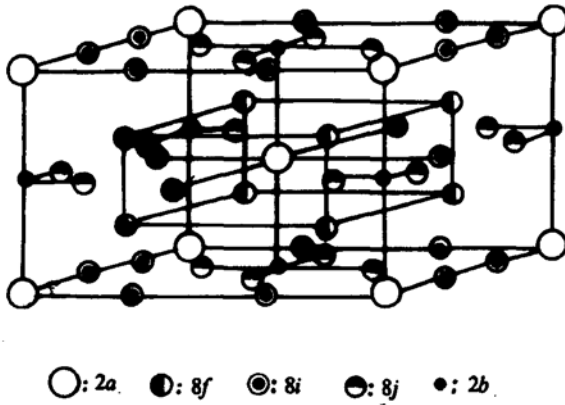


图 1 $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$ 结构图

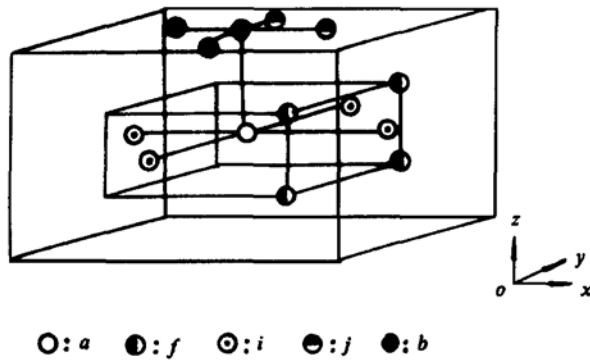


图 2 计算中采用的原胞示意图

表 1 原胞中原子的坐标*

原子	位置	x	y	z
Nd	a	0.00	0.00	0.00
Fe	f	0.25	0.25	0.25
		0.25	-0.25	0.25
		0.25	0.25	-0.25
		0.25	-0.25	-0.25
		0.25	0.25	0.25
	j	0.00	0.22	0.50
		0.00	-0.22	0.50
		0.22	0.00	0.50
		-0.22	0.00	0.50
	i	0.36	0.00	0.00
		-0.36	0.00	0.00
Mo	i	0.00	0.36	0.00
		0.00	-0.36	0.00
N	b	0.00	0.00	0.50

* x, y 以 a 为单位, z 以 c 为单位.

表 2 $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$ 和掺 N 原子的晶格参数

	a/nm	c/nm	$V/\text{nm}^3(\Delta V/V)/\%$
$\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$	0.8580	0.4788	0.3525
$\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2\text{N}_{0.4}$	0.8659	0.4830	0.3621
			2.74

在自洽计算中,各原子的价轨道分别取为 Fe 原子轨道: $4s, 4p, 3d$; Mo 原子轨道: $5s, 5p, 4d$; 稀土 Nd 原子轨道: $6s, 6p, 5d$. 这里忽略了 Nd 原子的 $4f$ 价轨道作用,而把 $4f$ 价轨道当作芯态处理. Sellmyer 等在对 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 等系列磁性材料的电子结构研

究中指出^[10], 对不同的稀土(Gd, Nd, Y), 除了准局域的 4f 电子能级位置不同(Gd 原子在 -8.5 eV 左右, Nd 原子在 -5.2 eV 左右), 其整体电子结构(DOS)基本一致. 并把 $Y_2Fe_{14}B$ 的计算结果与 $Nd_2Fe_{14}B$ 的能谱实验结果作了比较, 表明把 Nd 原子的 4f 轨道局域化在一定条件下是成立的. 因而我们才有可能在计算过程中, 把 Nd 原子的 4f 电子当作芯态处理. 原子球半径比取为 $1.35:1:1.12:0.8$, 它们分别对应于 Nd, Fe, Mo, N 的原子球半径^[11]. 在不可约布里渊区内选定 18 个 K 点, 自洽判据是对应晶体势的偏差小于 5.0×10^{-4} 或总能量变化小于 1 mRy.

3 结果分析

图 3 是计算得到的 $NdFe_{10}Mo_2$ 和 $NdFe_{10}Mo_2N$ 的总态密度(TDOS). 由图 3 可知, 它们的主峰出现在靠近 Fermi 面落在 0 到 -3 eV 处, 掺 N 原子之后, TDOS 宽度略有减小, 并且填隙原子和 Fe 原子作用, 因而产生杂化态. 杂化态(FeN 化合物)位于 -7 eV 处.

表 3 是计算得到的净自旋电子数, 即它们的各晶位的磁矩和总磁矩(单位是 μ_B). 表 4

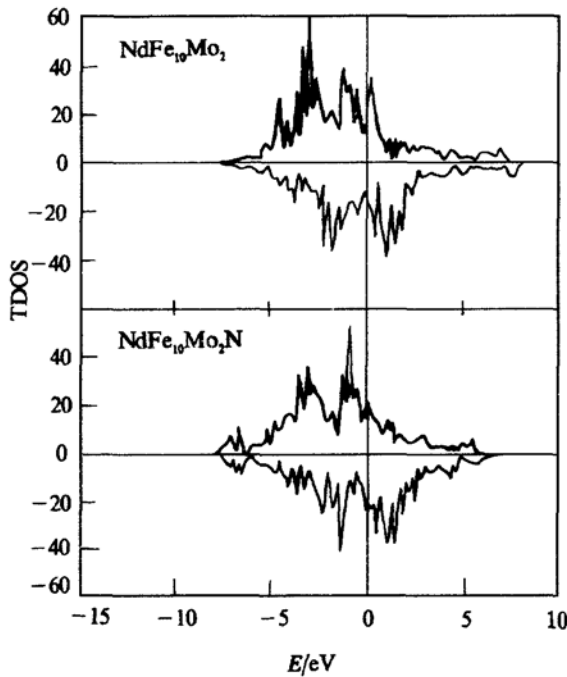


图 3 $NdFe_{10}Mo_2$ 和掺 N 原子的 TDOS

是 Mössbauer 谱测量结果, 其中所标明的超精细场(B)的值是以 Tesla(T)为单位. 根据文献[12]对 $RFe_{12-x}M_x$ 系列研究指出, \bar{B} 与 Fe 原子的平均磁矩 μ_{Fe} 的转换关系是 $\mu_{Fe} = B/15.6T \cdot \mu_B^{-1}$. 从表 2 中可知, 虽然各晶位磁矩变化不同, 但填隙 N 原子之后, 总的磁矩 M_s 在增大. 原子进入填隙位, 最基本的是增大晶胞体积(原子之间距离增大), 其磁性质的变化, 均随体积的变化而改变. 计算结果表明填隙原子对各晶位的局域磁矩的影响不同. 填隙 N 原子使 $8i$ 位的磁矩值增大 9.7%, $8f$ 位的磁矩值增大 21.7%, $8j$ 位的磁矩值减小 22.9%, 即填隙原子对 $8i$ 位磁矩的影响小于对 $8f$ 和 $8j$ 位. 这种变化的趋势, 已为 Mössbauer 的实验结果(表 4)所证实^[13].

表 3 $NdFe_{10}Mo_2$ 和掺 N 原子的局域自旋劈裂数(净自旋电子数)和总自旋劈裂数($\mu_B/f.u.$)

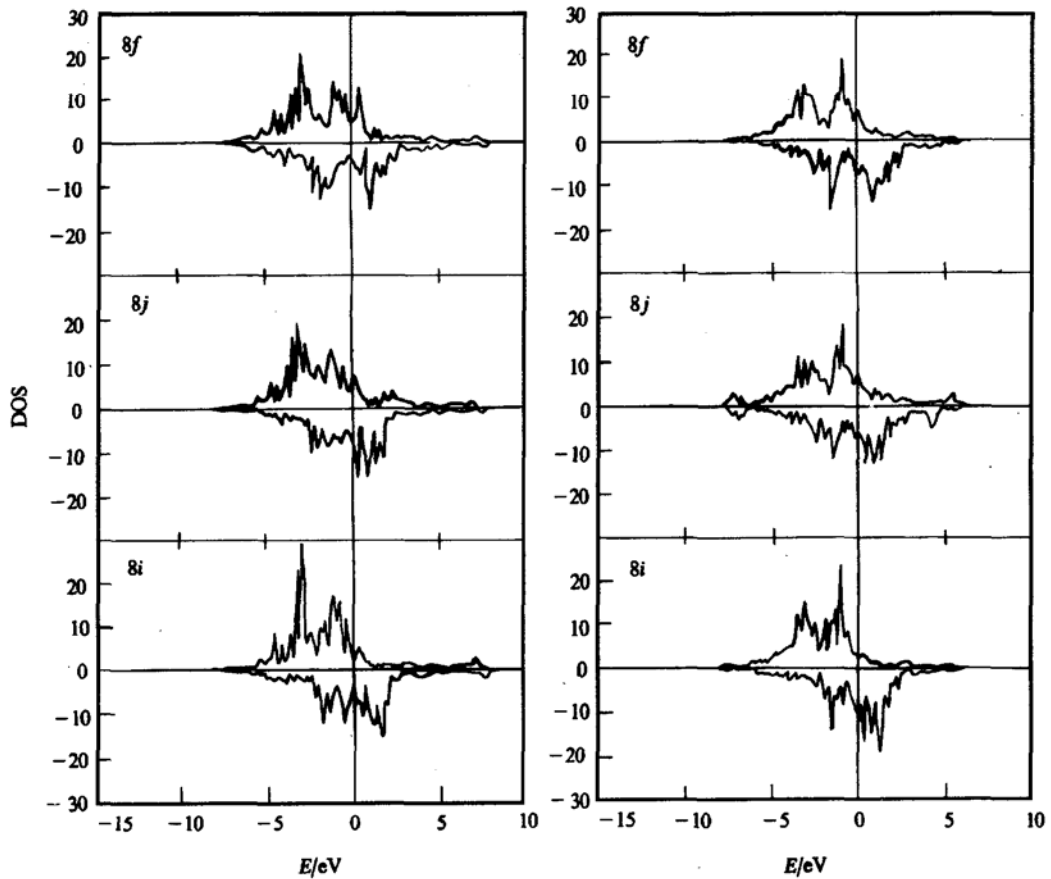
	2a	8f	8j	8i	Mo(8i)	2b	$M_s / (\mu_B/f.u.)$
$NdFe_{10}Mo_2$	-0.575	1.676	2.144	2.339	-0.316	0.010	18.76
$NdFe_{10}Mo_2N$	-0.197	2.039	1.653	2.566	-0.323	-0.101	19.07

表 4 $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$ 和掺 N 原子的 Mössbauer 谱测量结果 ($T=15\text{K}$)^{*}

	B 超精细场/T				$M_s / (\mu_B/\text{f.u.})$
	B_{8f}	B_{8i}	B_{8j}	\bar{B}	
$\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$	16.12	27.71	20.91	20.93	13.4
$\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2\text{N}_{0.4}$	17.46	34.73	24.20	23.48	15.1

* Mössbauer 谱测量结果是在爱尔兰 J. M. Coey 实验室完成的.

进一步对比 8*f* 和 8*j* 位的磁矩值, 计算结果与 Mössbauer 结果有异, 主要表现在掺 N 原子后, 局域磁矩的最小值的位置不同, 计算得到的最小值在 8*f* 位, 而 Mössbauer 谱维持在 8*j* 位不变. Mössbauer 谱对各晶位的磁矩(超精细场)的判断是基于母体中 8*i*, 8*f*, 8*j* 晶位 Fe 与邻近的 Fe 原子数确认的. $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$ 中的 8*i*, 8*f*, 8*j* 位最邻近的 Fe 原子数为 10.5, 8, 8, 而 Fe-Fe 距离(d)的关系为 $d_{\text{Fe-Fe}}^{8i} > d_{\text{Fe-Fe}}^{8j} > d_{\text{Fe-Fe}}^{8f}$ [2], 因而它们的磁矩满足关

(a) $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$ (b) $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2\text{N}$ 图 4 8*f*, 8*j*, 8*i* 位的 DOS

系 $\mu_{8i} > \mu_{8j} > \mu_{8f}$. N 原子进入填隙位 $2b$, 对 $8i, 8f, 8j$ 各局域位环境的影响不同. 图 4 是各晶位的局域态密度. 由图 4 可知, 杂化态的出现, 仅限于 $8j$ 位, 即 N 原子的 $2p$ 轨道与 $8j$ 位的 Fe 原子的 $3d$ 轨道杂化, 形成了共价键的 Fe 的化合物, 这样就使 $8j$ 位的磁矩严重下降, 而 $8i, 8f$ 晶位磁矩在增大, 因而使得 μ_{8j} 有可能小于 μ_{8f} . 而 Mössbauer 谱是在不变 Fe 邻位的模式下 ($\mu_{8i} > \mu_{8j} > \mu_{8f}$), 人为地给出掺 N 原子后的局域磁矩. 计算结果表明, $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$ 的磁矩为 $\mu_{8i} > \mu_{8j} > \mu_{8f}$, 而在 N 原子进入填隙后, 它们的关系是 $\mu_{8i} > \mu_{8f} > \mu_{8j}$, 即 $8j$ 位有最小的磁矩.

4 结 论

LMTO 方法是一种自洽能带计算方法, 采用这种方法研究硬磁材料的电子结构和磁性, 在个人机 (486DX 或 386DX/387) 得到了实现, 为理论研究材料性能提供了方便.

由 LMTO 方法计算得到的 $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$ 和填隙 N 原子后的磁矩 M_s 分别为 18.76 和 $19.07\mu_B/\text{f.u.}$. Mössbauer 谱测量结果为 13.4 和 $15.1\mu_B/\text{f.u.}$ 与实验结果相比, 计算值 M_s 值偏大.

LMTO 方法计算结果揭示了在 $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$ 材料中, N 原子的填隙, $8f, 8i$ 的局域磁矩增大, 而使 $8j$ 位的磁矩下降, 使局域磁矩由母体的 $8f$ 位最小变到填隙后的 $8j$ 位有最小值. 计算结果从理论上指出了局域磁矩变化的机理, 对于 Mössbauer 谱研究稀土磁性材料也是一个重要的补充.

本工作得到中国科学技术大学李永平教授和张海峰博士的大力帮助, 在此表示感谢.

- [1] D. B. de Mooij and K. H. J. Buschow, *J. Less. Commun. Met.*, **136**(1988), 207.
- [2] C. J. M. Denissen, R. Coehoorn and K. J. H. Buschow, *J. Magn. Magn. Mat.*, **87**(1990), 51.
- [3] M. Anagnostou, C. Christides and D. Niarchos, *Solid State Commun.*, **78**(1991), 681.
- [4] K. H. J. Buschow., *Ferromagnetic Materials*, Vol. 6, Ch. 1 (Elsevier Science Publishers B. V., 1990), p. 16.
- [5] R. Coehoorn, *Phys. Rev.*, **B41**(1990), 11790.
- [6] Y. P. Li, J. M. D. Coey, *Solid State Commun.*, **81**(1992), 447.
- [7] O. K. Andersen, *Phys. Rev.*, **B12**(1975), 3060.
- [8] H. L. Skriver, *The LMTO Method* (Springer, Berlin, 1984).
- [9] 祁守仁等, 华中师范大学学报(自然科学版), **26**(1992), 160.
- [10] D. J. Sellmyer, M. A. Engelhardt, S. S. Jaswal and A. J. Arko, *Phys. Rev. Lett.*, **60**(1988), 2077.
- [11] S. K. Bose, J. Kudrnovsky *et al.*, *J. Magn. Magn. Mat.*, **87**(1990), 97.
- [12] Bo-ping Hu, Hong-shuo Li and J. M. D. Coey, *Hyperfine interactions*, **45**(1989), 273.
- [13] 祁守仁等, 物理学报, **43**(1994), 450.

**THE LMTO METHOD STUDY OF ELECTRONIC STRUCTURE
AND MAGNETISM OF $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$ COMPOUNDS
WITH ThMn_{12} TYPE STRUCTURE**

QI SHOU-REN HUANG XIAO-DONG ZHANG YAN HUANG XIN-TANG GAN ZHONG-WEI
XIANG RONG

(Department of Physics, Central China Normal University, Wuhan 430070)

(Received 17 April 1995; revised manuscript received 21 August 1995)

ABSTRACT

In this paper, LMTO method is described briefly. We applied it to calculate the electronic structure of $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$ with interstitial N atom which is related to the tetragonal ThMn_{12} structure. From the variation of density of states we can obtain the magnetic moment. The function about variation of magnetic moment after nitration is discussed and compared with calculated local magnetic moment. In $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$ compounds with interstitial N atom, the 8j site has its minimal magnetic moment.

PACC: 7550B