

# 过渡族金属替代元素 $M$ 对 $\text{YFe}_{11}M$ 系统的磁性质的影响 \*

黄 整<sup>1)</sup> 陈 波<sup>2)</sup> 麻焕锋<sup>1)</sup> 张秀兰<sup>1)</sup> 高国强<sup>1)</sup> 强伟荣<sup>1)</sup> 孙光爱<sup>2)</sup>

1) 西南交通大学理学院, 成都 610031)

2) 中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳 621900)

(2007 年 5 月 18 日收到, 2007 年 7 月 15 日收到修改稿)

基于密度泛函理论(DFT), 采用线性缀加平面波展式结合改进的局域轨道方法(APW + lo), 对具有  $\text{ThMn}_{12}$  结构的永磁材料  $\text{YFe}_{11}M$  ( $M = \text{Sc}, \text{V}$  等) 的结构和磁性进行了计算和分析。探讨了过渡族金属替代元素  $M$  在  $\text{YFe}_{11}M$  中系统最佳可能占位。讨论了不同替代元素  $M$  对  $\text{YFe}_{11}M$  系统的磁性质影响。

关键词:  $\text{YFe}_{11}M$ , 密度泛函, 晶体结构, 磁矩

PACC: 7128, 7520H, 7530M

磁性质影响。

## 1. 引言

近 10 年来, 具有  $\text{ThMn}_{12}$  型结构的富 Fe 金属间化合物的研究受到了极大的重视, 一方面由于在这类化合物中发现了新型的稀土永磁材料, 另一方面还因为这类化合物显示出了丰富的磁性<sup>[1]</sup>。大量的实验研究表明, 具有  $\text{ThMn}_{12}$  结构的  $R\text{Fe}_{12}$  二元化合物不能稳定存在, 只有在加入了作为致稳元素的第三元素  $M$  ( $M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Mo}, \text{Si}$  等) 来代替  $R\text{Fe}_{12}$  中的铁原子, 系统才能形成稳定的具有  $\text{ThMn}_{12}$  结构的化合物<sup>[2-6]</sup>。理论研究证实<sup>[7]</sup>, 具有  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  结构的  $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}$  和 Fe 的混合物比形成具有  $\text{ThMn}_{12}$  结构的  $R\text{Fe}_{12}$  在能量上更有优势, 当加入替代元素后, 形成具有  $\text{ThMn}_{12}$  结构的  $\text{YFe}_{11}M$  比形成  $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}$  和 Fe 的混合物在能量上更占优势。目前, 对此类化合物的结构和不同替代元素所产生的磁性特征方面的实验研究已有大量的报道, 但替代元素在系统中的最佳占位和替代元素  $M$  对  $\text{YFe}_{11}M$  系统的磁性质规律的影响研究尚不多见。为了了解不同替代元素在晶体中替代晶位的规律, 本文对过渡替代元素的替代晶位作了分析计算并讨论了替代元素  $M$  对  $\text{YFe}_{11}M$  系统的

## 2. 计算方法

线性缀加平面波展开法(LAPW)是目前计算晶体电子结构最为准确的方法之一。LAPW 方法在处理电子的交换相关势时, 以密度泛函理论(DFT)为基础, 考虑相对论效应, 并使用局域自旋密度近似(LSDA)或广义梯度近似(GGA)等方法。与许多其他能带计算方法相同, LAPW 方法也是利用求解 Kohn-Sham 方程来得到系统电子的基态能量和密度, 将系统分为非重叠的原子球区域和间隙区域, 基函数在原子球内和间隙区分别具有类原子和类平面波特征。在应用 LAPW 方法时, 为了增加波函数的灵活性并保证基函数的正交性质, 通常需要在波函数中加入额外的基函数, 即局域轨道(LO), 标准的 LAPW 方法一般要求局域轨道在原子球边界上为零值并且光滑。这种方法适应性广, 计算精度高, 但收敛速度比较慢。在此基础上, Sjöstedt, Nordstrom 和 Singh 等人提出了改进的 LAPW 方法, 即 APW + lo 方法<sup>[8]</sup>。在 APW + lo 方法中, 不要求局域轨道在原子球边界上平滑, 从而大大地加快了计算的收敛速度, 其计算精度与标准的 LAPW 方法相当, 能够有效地处理多电

\* 中国工程物理研究院科学技术基金(批准号 20040863)资助的课题。

† 通讯联系人, E-mail: zhuang@home.swjtu.edu.cn

子系统.

本文计算中采用 APW + lo 方法结合广义梯度近似(GGA)的密度泛函理论. 价态电子与内壳层电子的能量截断因子为 -6.0 Ry, 各原子的价带轨道分别为 Y:4s4p4d5s, Fe:3p3d4s. Y, Fe 的原子球 muffin-tin 半径分别取 2.7 a.u., 2.1 a.u., 其他过渡金属替代原子的价带轨道和 muffin-tin 半径与 Fe 原子相同. 基函数的平面波  $k$  点数目为 343, 不可约布里渊区的采样点数为 112, 自洽场计算的收敛判据取为总能量变化小于等于 0.0001 Ry. 验证表明进一步增加  $k$  点不会改变总能量的计算结果. 计算由晶体结构计算程序包 Wien2k 完成<sup>[9]</sup>.

R-Fe 金属间化合物为 ThMn<sub>12</sub> 结构, 如图 1 所示, 属于四方结构, 空间群为  $I4/mmm$ , R 原子占据 2a 位, Fe 原子在晶体中占据三种不同的晶位, 分别是 8i, 8j, 8f 位, 每种晶位上有四个等价的 Fe 原子. YFe<sub>11</sub>M 的晶格参数为:  $a = b = 0.8359$  nm,  $c = 0.4719$  nm,  $V = 0.330$  nm<sup>3</sup><sup>[7]</sup>. 表 1 列出了各晶位的原子坐标.

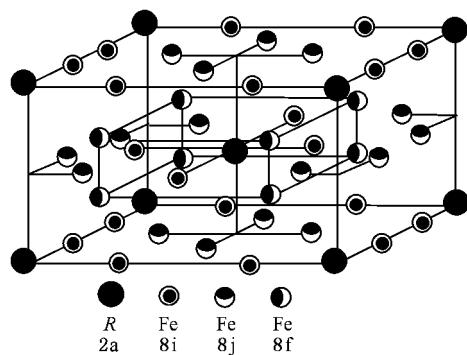


图 1 ThMn<sub>12</sub>型晶体结构

表 1 原子的相对坐标

原子	R	Fe		
晶位	2a	8i	8j	8f
坐标	(0 0 0)	(0.36 0 0)	(0 0.22 0.5)	(0.25 0.25 0.25)
		(0.64 0 0)	(0 0.78 0.5)	(0.75 0.25 0.25)
		(0 0.36 0)	(0.22 0 0.5)	(0.25 0.75 0.25)
		(0 0.64 0)	(0.78 0 0.5)	(0.75 0.75 0.25)

### 3. 计算结果与讨论

为了了解过渡族金属替代元素的替代晶位的变化规律, 本文分别计算了  $M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}$ ,

Ni, Cu, Zn 时, YFe<sub>11</sub>M 系统的能量和磁矩.

#### 3.1. 系统的能量

本文分别计算了替代元素 M 取代 8i, 8j, 8f 晶位时, 系统的能量, 如表 2 所示.

表 2 M 替代各晶位时, 系统的晶体能量(Ry)

M 的变化	M 占据 8i 时	M 占据 8j 时	M 占据 8f 时
Sc	-36301.3660	-36301.3051	-36301.2482
Ti	-36480.6193	-36480.5749	-36480.5679
V	-36671.6144	-36671.5847	-36671.5845
Cr	-36874.7058	-36874.6920	-36874.6930
Mn	-37090.1953	-37090.1957	-37090.2082
Fe	-37318.5158	-37318.5158	-37318.5158
Co	-37559.8717	-37559.8764	-37559.8777
Ni	-37814.5828	-37814.5941	-37814.5814
Cu	-38082.9387	-38082.9541	-38082.9280
Zn	-38365.1382	-38365.1556	-38365.1255

从表 2 中的数据可以看出, 根据能量最小原理, 替代原子 M 的最佳替代晶位是 Sc(8i), Ti(8i), V(8i), Cr(8i), Mn(8f), Co(8f), Ni(8j), Cu(8j), Zn(8j). 由此可见, 替代原子 M 的最佳替代晶位随着 3d 轨道电子数的增加经历了由 8i → 8f → 8j 晶位的转变. 文献[10—13]中实验测得  $\text{Y}(\text{Fe}, \text{M})_2$  替代原子  $M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$  的替代晶位为 8i 晶位, 与本文的计算结果一致. 实验<sup>[10]</sup>表明在  $\text{Y}(\text{Fe}, \text{Co})_{11}\text{Ti}$  系统中, Co 趋向占据 8j 或 8f, 这与本文计算得到 YFe<sub>11</sub>Co 系统中 Co 占据 8j 和 8f 时的能量差非常小(0.0013 Ry)的结果符合. 计算得到 YFe<sub>11</sub>Ni 系统中 Ni 趋向于占据 8j 晶位, 这与文献[14]中实验研究  $\text{YFe}_{11.3-x}\text{Ni}_x\text{Nb}_{0.7}$  系统时得到的结果一致.

#### 3.2. 系统磁性的变化

为了考察替代原子 3d 轨道电子数对系统磁矩的影响, 本文分别计算了替代元素取代 8i, 8j, 8f 晶位时, 系统的晶胞磁矩, 如表 3 所示. 其中 YFe<sub>11</sub>Ti( Ti 为 8i 位)磁矩的计算结果为  $20.52 \mu_B/\text{f. u.}$ , 与 Yang 等人<sup>[15]</sup>的实验值( $18.568 \mu_B/\text{f. u.}$ )比较, 优于 Sakuma<sup>[16]</sup>和 Hu 等人<sup>[17]</sup>的计算结果(分别为  $21.73$  和  $22.14 \mu_B/\text{f. u.}$ ). YFe<sub>11</sub>V( V 为 8i 位)磁矩的计算结果与 Pasetti 等人<sup>[12]</sup>的实验外推值( $\sim 19.0 \mu_B/\text{f. u.}$ )符合.

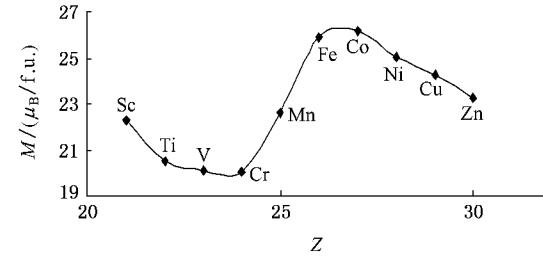
第四周期过渡族金属元素  $M$  外层电子的分布分别为  $\text{Sc}(3\text{d}^14\text{s}^2)$ ,  $\text{Ti}(3\text{d}^24\text{s}^2)$ ,  $\text{V}(3\text{d}^34\text{s}^2)$ ,  $\text{Cr}(3\text{d}^54\text{s}^1)$ ,  $\text{Mn}(3\text{d}^54\text{s}^2)$ ,  $\text{Fe}(3\text{d}^64\text{s}^2)$ ,  $\text{Co}(3\text{d}^74\text{s}^2)$ ,  $\text{Ni}(3\text{d}^84\text{s}^2)$ ,  $\text{Cu}(3\text{d}^{10}4\text{s}^1)$ ,  $\text{Zn}(3\text{d}^{10}4\text{s}^2)$ 。由表 4 中的数据可以看出, 随着金属元素原子序数的增加,  $M$  替代  $\text{YFe}_{11}$  晶体中的 Fe 原子时, 系统晶胞的磁矩首先呈现下降趋势(如  $M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}$ ), 当  $M = \text{V}$  时, 系统晶胞磁矩最小。对于过渡族金属元素, 其价带电子为 3d 轨道, 裸露在外, 与周围环境中的 Fe 的电子之间存在强烈的直接交换作用, 这种交换作用是反铁磁性的<sup>[18]</sup>, 使系统的磁矩降低。图 2 给出了系统磁矩随替代的过渡族金属原子序数的变化关系。可以看出, 当  $M = \text{Cr}$  和  $\text{Mn}$  时, 即 3d 轨道电子数为半满填充时, 系统磁矩剧烈变化并发生跃变。这种现象值得进一步研究。当  $M = \text{Fe}$  时磁矩为最大值, 但是此时系统并不能稳定存在, 要分解为  $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}$  和  $\alpha\text{-Fe}$  两相。随着替代原子中 3d 轨道电子数的进一步增加( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ), 晶胞的磁矩又逐渐降低。这种变化趋势可能的原因是由于过渡族金属元素原子序数的进一步增大, 替代的金属元素的 3d 轨道的电子的局域化程度增强, 其对系统的磁矩的贡献与 3d 轨道中未配对的电子数的变化趋势一致。

表 3  $M$  替代各晶位时, 系统晶胞的磁矩( $\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ )

$M$ 的变化	8i	8j	8f
Sc	22.26	22.54	21.28
Ti	20.52	21.16	19.96
V	20.11	20.52	20.92
Cr	20.05	20.45	21.19
Mn	24.39	24.31	22.59
Fe	25.90	25.90	25.90
Co	25.14	25.25	26.14
Ni	24.58	25.01	25.52
Cu	23.91	24.22	25.52
Zn	22.83	23.23	23.48

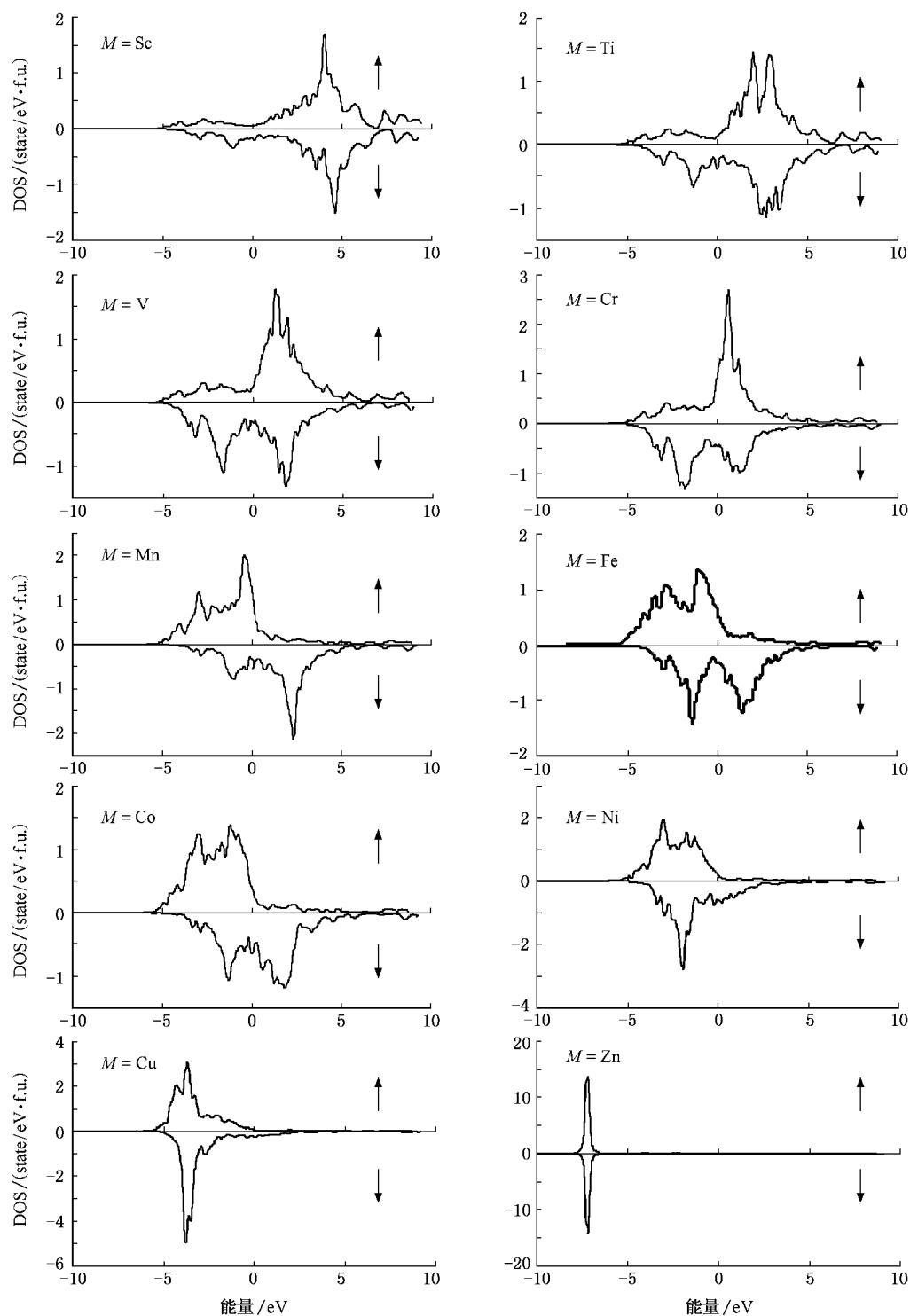
过渡族金属替代元素对系统磁性的主要贡献来源于 3d 轨道的电子。图 3 给出了各替代元素  $M$  的

3d 轨道电子态密度, 能够发现随着原子序数的增大, 不同自旋取向 3d 轨道电子态密度的主峰分离增大, 并且向低能方向移动, 当  $M = \text{Mn}, \text{Co}$  时, 不同自旋取向态密度主峰的分离和系统的磁矩为最大。随着原子序数的进一步增加, 3d 轨道的电子态密度逐渐趋于集中, 表明其局域化的程度增强, 同时不同自旋取向态密度主峰间的分离减小, 从而使系统的磁矩呈现出图 3 所示的下降趋势。Sc, Cu 和 Zn 由于 3d 轨道电子局域化程度高, 与 Fe 的 3d 轨道态密度明显分立。因此 Sc, Cu 和 Zn 与 Fe 原子的相互作用较弱, 这可能是目前为止的实验研究中尚没有观察到这三种系统的原因。对此需要在今后的理论和实验研究作进一步的探讨。

图 2 系统磁矩  $M$  随原子序数  $Z$  的变化曲线

## 4. 结 论

1. 随着原子序数的增加, 过渡族金属替代元素优先取代晶位一般按 8i-8f-8j 顺序变化。替代晶位的转变点发生在价带电子接近或达到半满填充时。
2. 系统磁矩随着过渡族替代元素原子序数的增加, 首先呈现降低趋势, 当 3d 轨道接近或达到半满填充时, 系统磁矩变化剧烈并迅速跃变, 超过半满填充时, 系统磁矩随着原子序数的增加逐渐降低。其原因是随着原子序数的增加, 替代过渡族元素 3d 轨道不同自旋取向态密度主峰的分离首先呈现增大的趋势并对系统磁矩的贡献增强, 在  $M = \text{Cr}, \text{Mn}$  时达到最大。当原子序数大于 Fe 的原子序数时, 3d 轨道态密度的局域性增强, 导致系统的磁矩逐渐下降。

图 3 替代元素  $M$  的 3d 轨道电子态密度(能量零点为费米能级)

- [1] Han X F ,Yang F M ,Zhu J J *et al* 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 3248  
 [2] Boer F R D ,Zhao Z G ,Buschow K H J *et al* 1996 *J. Magn. Magn. Mater.* **157/158** 504

- [3] Yin X Y ,Tang N ,Shen Y P ,Yang D ,Wang J L ,Yang F M ,Wu G H 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** S87 (in Chinese) [尹晓英、唐宁、沈宇平、阳东、王建立、杨伏明、吴光恒 1999 物理学报 **48** S87]

- [ 4 ] Wang W Q ,Wang J L ,Tang N ,Bao F Q ,Wu G H ,Yang F M ,Jin H M 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1534 ( in Chinese )[ 王文全、王建立、唐 宁、包富泉、吴光恒、杨伏明、金汉明 2001 物理学报 **50** 1534 ]
- [ 5 ] Wang J L ,Yang F M ,Tang N ,Han X F ,Yang D 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 990 ( in Chinese )[ 王建立、杨伏明、唐 宁、韩秀峰、阳 东 1998 物理学报 **47** 990 ]
- [ 6 ] Wang W Q ,Yan Y ,Wang X F ,Su F ,Wang X Q ,Jin H M 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1 ( in Chinese )[ 王文全、闫 羽、王学凤、苏 峰、王向群、金汉民 2003 物理学报 **52** 1 ]
- [ 7 ] Gao G Q ,Chen B ,Huang Z ,Zhang X L ,Sun G A ,Huang H S ,Yu C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6036 ( in Chinese )[ 高国强、陈 波、黄 整、张秀兰、孙光爱、黄华山、余 聪 2006 物理学报 **55** 6036 ]
- [ 8 ] Sjöstedt J,Nordstrom L ,Singh D J 2000 *Solid State Commun.* **114** 15
- [ 9 ] Blaha P ,Schwarz K ,Madsen G K H ,Kvasnicka D ,Luitz J 2001 WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties ( Techn University Wien ,Austria : Institut für Physikalische and Theoretische Chemie ) ISBN 3-
- 9501031-1-2
- [ 10 ] Wang J L ,Lbarra M R ,Marquina C et al 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 8216
- [ 11 ] Zhao W R ,Liu D K ,Ma R Z 1995 *Nuclear Techniques* **18** 728 ( in Chinese )[ 赵伟人、刘登科、马如璋 1995 核技术 **18** 728 ]
- [ 12 ] Paret L ,Solzi M ,Marusi G 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 3753
- [ 13 ] Moze O ,Buschow K H J 1996 *J. Allo Compounds* . **233** 165
- [ 14 ] Wang J L ,Tang N ,Yang D ,Shen Y P ,Wu G H ,Yang F M ,de Boer F R 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** S74 ( in Chinese )[ 王建立、唐 宁、阳 东、沈宇平、吴光恒、杨伏明、de Boer F R 1999 物理学报 **48** S74 ]
- [ 15 ] Yang Y C ,Sun H ,Kong L S ,Zha Y B ,Pei X D 1989 *Science in China* **32** 1398
- [ 16 ] Sakuma A 1992 *J. Phys. Soc. Jpn.* **61** 4119
- [ 17 ] Hu W Y ,Zhang J Z ,Zheng Q Q ,Pan C Y 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 6751
- [ 18 ] Jiang S T ,Li W 2003 *Magnetic Physics of Condensed State* ( Beijing : Science Press )( in Chinese )[ 姜寿亭、李 卫 2003 凝聚态磁性物理 (北京 科学出版社) ]

## The effect of the substituted transitional atom $M$ on the magnetism of the intermetallic compounds $\text{YFe}_{11}M$ <sup>\*</sup>

Huang Zheng<sup>1)</sup> Chen Bo<sup>2)</sup> Ma Huan-Feng<sup>1)</sup> Zhang Xiu-Lan<sup>1)</sup>  
Gao Guo-Qiang<sup>1)</sup> Qiang Wei-Rong<sup>1)</sup> Sun Guang-Ai<sup>2)</sup>

1) School of Science ,Southwest Jiaotong University ,Chengdu 610031 ,China )

2) Institute of Nuclear Physics and Chemistry ,China Academy of Engineering Physics ,Mianyang 621900 ,China )

( Received 18 May 2007 ; revised manuscript received 15 July 2007 )

### Abstract

Based on the density functional theory ( DFT ), using full-potential linearized augmented plane wave and improved local orbital( APW + lo ), the structure and magnetism of the magnetic materials  $\text{YFe}_{11}M$  (  $M = \text{Ti}, \text{Si}$  etc. ) are analyzed and calculated. The possible positions of the substitutional atom  $M$  are analyzed. The effect of the substituted atom  $M$  on the magnetism of the intermetallic compounds  $\text{YFe}_{11}M$  is discussed.

**Keywords :**  $\text{YFe}_{11}M$  , density functional theory( DFT ) , lattice stucture , magnetism

**PACC :** 7128 , 7520H , 7530M

\* Project supported by the Science and Technology Foundation of China Academy of Engineering Physics ( Grant No. 20040863 ).

† Corresponding author. E-mail : zhuang@home.swjtu.edu.cn