

Ni₄NdB 电子结构和磁性能第一性原理研究*

易勇^{1)2)†} 丁志杰¹⁾²⁾ 李恺²⁾ 唐永建²⁾ 罗江山²⁾

1) (四川省非金属复合与功能材料重点实验室, 省部共建国家重点实验室培育基地, 绵阳 621010)

2) (中国工程物理研究院, 激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

(2010 年 8 月 2 日收到; 2010 年 9 月 29 日收到修改稿)

采用第一性原理, 在局域自旋密度近似 LSDA 及 LSDA + U 近似, 对 Ni₄NdB 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, Ni₄NdB 为带隙很小的金属导体, 存在 Nd-Ni 铁磁耦合, 体系总磁矩由 Nd 原子局域磁矩提供. 体系原子成键较为复杂, Nd 原子与近邻 Ni 原子成金属键, Nd 原子与近邻 B 原子成较强离子键, Ni 原子与近邻 Ni 原子间存在间接交换相互作用. 在 U 作用下, 体系磁矩与 Nd 原子磁矩变化一致, Ni 原子磁矩在 2.75 eV 呈现磁有序-磁有序崩溃转变.

关键词: 密度泛函理论, 电子结构, 磁性能, 稀土过渡金属间化合物

PACS: 75.50.Cc, 71.20.Eh, 71.15.Mb

1. 引言

稀土碳硼、氮化合物^[1-3]、稀土过渡族金属间化合物^[4-7]等在实验研究和理论研究方面深受国内外研究学者关注. 理论模拟研究发现稀土硼化物磁性能优异, 主要源于高度局域的 4f 电子, 应用覆盖金属、半金属到半导体. 由于稀土元素 Re 具有高度关联的 4f 电子和 5d 电子, 过渡族元素 T 具有关联 3d 局域电子, 因此应用传统密度泛函理论很难处理这种强关联局域电子作用, 从第一性原理的角度上, 通常采用在位库仑排斥势修正 (LSDA + U)、广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA)、自相互作用修正 (self-interaction correction, SIC)、自能修正 (SEC 或 GWA) 等^[8-10]. 磁性六方 Ni₄NdB 是一种稀土过渡族金属间化合物, 在磁性材料的实验研究中有重要意义, 特别是非晶纳米晶软磁材料的研究. 目前相关研究还鲜有报道, 本文考虑自旋极化, 采用 LSDA 及 LSDA + U 对六方 Ni₄NdB 体系的电子结构和磁性进行了研究, 以期对未来 Ni₄NdB 的实验研究和应用进行探索和指导作用.

2. 计算模型及方法

Ni₄NdB 空间群为 $P6/mmm$, 为层状结构, 如图 1

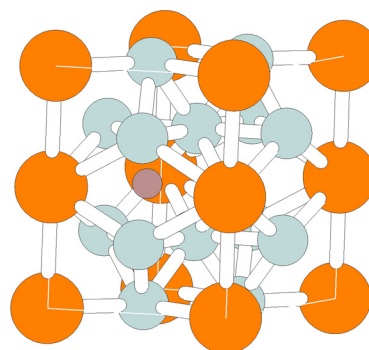


图 1 六方 Ni₄NdB 晶体结构

所示, 其晶格参数为 $a = 5.043 \text{ \AA}$, $b = 5.043 \text{ \AA}$, $c = 6.941 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. 本文首先采用 LSDA 近似对体系进行结构几何优化, 将优化结构在 LSDA 和 LSDA + U 近似下对六方 Ni₄NdB 体系电子结构和能态密度进行计算, 在 Hubbard 模型一级近似下, 考虑同一原子上自旋相反的局域电子在位 (on-site) 库伦排斥势 U , 以修正 Ni 原子 3d 态巡游性强的强关联和分离费米面附近电子分布. 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 (projector augmented wave potentials, PAW) 描述电子-离子相互作用, 模拟采用 $5 \times 5 \times 4$ 网格 (k -

* 国家自然科学基金 (批准号: 10476024) 资助的课题.

† E-mail: yiyong@swust.edu.cn

points) 对布里渊区进行积分, 模拟平面波截断能 $E_{\text{cut}} = 550.00 \text{ eV}$, smearing 取 0.2 eV , 优化收敛精细度为 $2.0 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$. 全部模拟计算在曙光集群上通过 MedeA2.5 实现.

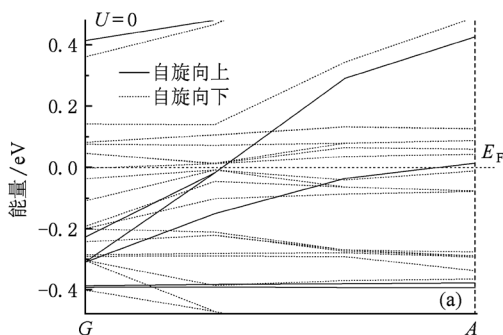
3. 结果与讨论

3.1. 结构优化

首先采用 LSDA 近似优化体系结构, 表 1 为晶格常数计算值与实验值的比较. 对比可以发现理论模拟结果与实验值^[11]一致性很好, 晶格常数误差约为 1.77% , 说明该理论方法计算的结果具有较高的可靠性.

表 1 Ni-Nd-B 晶格常数优化计算值与实验值

	实验值/nm	计算值/nm	误差/%
a	0.5043000	0.5132358	1.77
b	0.5043000	0.5132358	1.77
c	0.6941000	0.6897428	-0.63



3.2. LSDA 近似下 Ni₄NdB 态密度 DOS 及能带结构

图 2 为 LSDA 近似下对体系优化结构所得到的六方 Ni₄NdB 能带结构和对应体系 (total density of states, TDOS), 为了研究方便截取完整能带结构费米面附近的 G-A 矢量作为研究对象. 图 2(b) 中费米面处多数自旋态与少数自旋态 DOS 分布均为非零, 且对应图 2(a) 能带结构, 费米能级与能带存在相交现象, 说明六方 Ni₄NdB 体系表现金属性. Alexandrov 和 Kaye 在研究 YBCO 高温超导氧化物时引入电子比热计算关系^[12]

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

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

式中 $\beta = 1/(k_B T)$, 在绝热近似下, 由费米能级处体系基态单电子占据最高轨道和最低未占据轨道能隙 Δ , 及对应 TDOS 电子态密度数 N , 推算得出体系电子比热系数为 $3.20 \times 10^{-6} \text{ J/K}^2 \cdot \text{mol}$, 说明六方

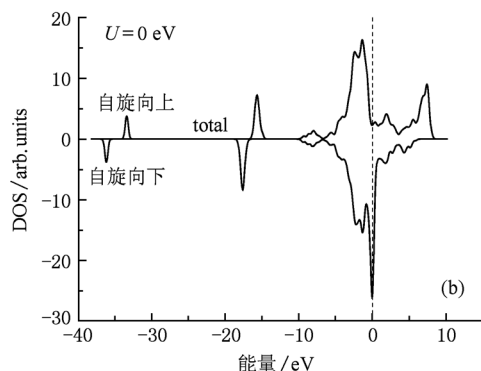


图 2 (a) 六方 Ni₄NdB 费米能级附近能带结构; (b) TDOS

Ni₄NdB 为 Kondo 系统而非重费米子系统, 从而为后续 Ni 基非晶软磁材料的低温电阻和体系磁性能的来源研究做铺垫.

体系费米面附近带隙主要由自旋少数能带 (minority band structure) 提供. 结合图 3, Ni₄NdB 费米面附近价带主要由 Nd-4f 构成, 导带主要有 Ni-3d 构成, 带隙宽度为 0.0493 eV , 费米能级在带隙中间以下 -0.0032 eV 靠近价带处, 体系显导体金属性, 与 TDOS 图结果一致, 由此可见 Ni₄NdB 晶体是一种带隙很小的导体.

PDOS 的计算对于研究体系电子局域性质及杂化特征等具有重要意义, 图 3 为在计算 TDOS 的基

础上对体系进行 PDOS 分析, 根据 Ni₄NdB 导带 DOS 曲线, 可以发现 Ni-3d 为体系中主要传导电子, 此外体系原子 s, p 电子也参与导电. 结合图 2(b) TDOS 图, 费米面附近 DOS 主要由 Nd-4f 态提供 (约 78.26%), 结合图 2(a), 费米面处 Nd-4f 态电子高度局域. 能带主要分三段, 其中在 -37.12 eV 到 -32.45 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 曲线在少数自旋态部分存在重叠而多数自旋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 (图 4(a)), Ni 与紧邻 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 0.87 eV,处于价带区,此外 Nd-6s 态电子在该区域具有一定局域性. -18.97 eV 到 -14.11 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,与 Nd-5p 态电子 DOS 相似且能带走向一致,结合图 4(b),Nd 与紧邻 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.此外,Nd-5p 态与 Ni-3p 态、Ni-4s 态存在较弱杂化,由于自旋极化的存在,引起 p 电子自旋分裂,Ni-3p,Ni-4s 电子因杂化有向少数自旋态迁移现象. -10.65 eV 到 9.06 eV 区域附近 f(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,这主要是由于高能量 Nd-4f 电子深埋在 $5s^2 6p^6 6s^2$ 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. 费米面低能部分电负性较大的 B-2s 态与 Ni-3p 态、Ni-4s 态 PDOS 存在包含关系,DOS 间发生明显“共振”,形成分子轨道,其中 B-2s 态为成键分子轨道,并且贡献 Ni-3p 态、Ni-4s 态的反键分子轨道. B-2p 态与 Ni-3p 态、Ni-4s 态在约 -0.54 eV 处 DOS 发生“共振”,亦形成分子轨道. 费米面附近,Ni-3d 态与 Nd-5d 态 DOS 分布相似,存在较强 3d-5d 杂化. Nd-4f 态在价带区自旋反向劈裂(少数自旋电子数多于多数自旋电子数),Ni-3p 态、Ni-4s 态、Nd-5d 态、B-2s 态、B-2p 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_4NdB 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 $0.170508 \mu_B$.

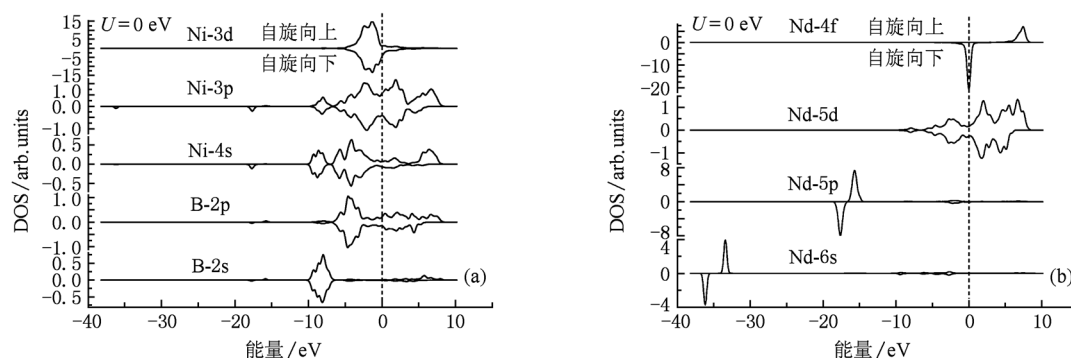


图3 LSDA 近似下六方 Ni_4NdB 的 PDOS

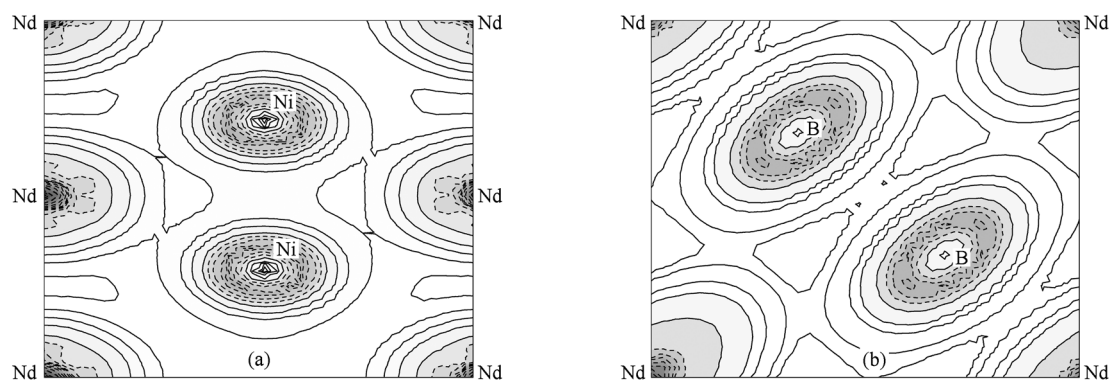


图4 LSDA 近似下六方 $\text{Ni}_4\text{NdB100}$ 的(100)面(a)和(002)面(b)电荷密度图

图4为 Ni_4NdB 在 LSDA 近似下的平均电荷密度分布图,由于体系结构的特殊性,切面选择(100)面分析 Ni,Nd 原子的电荷分布,(002)面分析 Nd,B 原子的电荷分布.结合电荷密度分布和 DOS 图相分析体系的成键和杂化情况:图4(a)中 Nd 原子失去

电子与近邻两个 Ni 原子间成键明显,金属键为主;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 原子间电子波函数未发生重叠,无杂化和成键存在.图4(b)中 Nd

原子为明显失电子原子与两个近邻 B 受电子原子形成较强离子键, Nd 原子轨道充当反键分子轨道, B 原子轨道充当成键分子轨道, 一个 Nd 原子与两个 B 原子形成一个分子轨道(与图 3 结果一致).

LSDA 近似下得到 Ni 原子磁矩约为 $0.2\mu_B$, Nd 原子磁矩为 $0.02\mu_B$, 总磁矩约为 $0.170508\mu_B$, 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^[13], 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.

3.3. U 值的影响

通过前面对优化体系在 LSDA 近似下的计算, 发现体系中存在着较复杂的杂化关系、成键关系以及 Nd-4f 的屏蔽效应. 为了进一步研究 Hubbard U 对体系 Ni-3d 电子强关联作用的影响, 固定交换积分 $J_{Ni} = 1 \text{ eV}$ ^[14], 研究不同 U 值对体系 DOS 等的影响, 并利用 Mulliken 布居分析得到电子轨道占据数, 多数自旋态和少数自旋态电子占据数之差可以得到磁矩.

图 5 为不同 U 值下体系磁矩的变化, 曲线总体

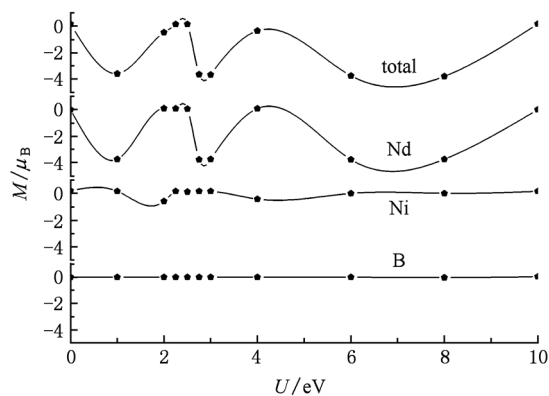


图 5 体系磁矩与 Hubbard U 的关系

上变化不大, 可以从图上看到体系磁矩主要由 Nd 原子磁性提供, 总磁矩变化趋势与 Nd 原子磁矩的变化趋势一致, 所以在位库伦势 U 对 Nd 原子磁矩的影响比较大, Ni 原子磁矩变化很小, 表明 Ni 磁有序的程度比 Nd 磁有序要高得多, B 原子磁矩总体为零, 与非磁性原子的本质一致. 总磁矩大多处于负值区主要是由于自旋引起能带反向劈裂引起的. 当 U 为 2 eV 时, Ni 磁矩达到最小值, 约 $0.6\mu_B$, 当 U 为 2.75 eV 时, 体系磁矩为 $-3.64931\mu_B$, Nd 局域磁矩为 $-3.76\mu_B$, Ni 磁矩为 $0.16\mu_B$, 几乎不对体系提供

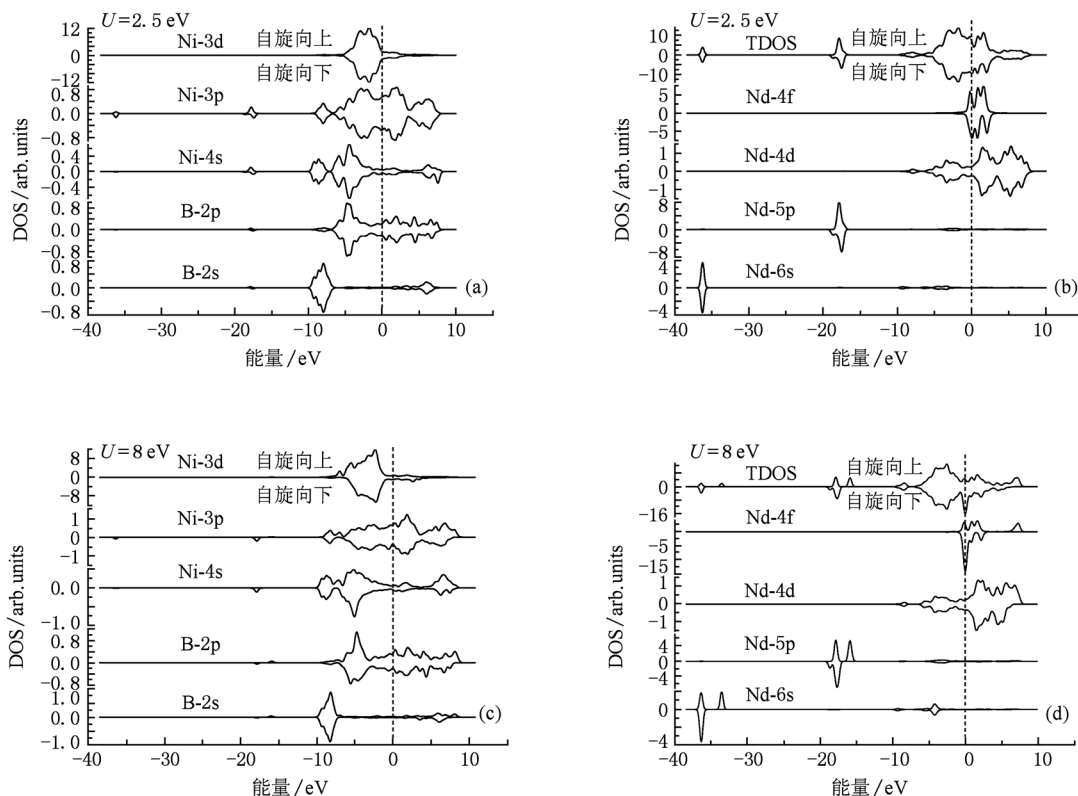


图 6 LSDA + U 近似下 Ni_4NdB 的 TDOS 和 PDOS

磁矩, Ni 磁有序崩溃, 说明 U 值对体系磁性的影响是不可忽略的.

图 6 为在位库伦势为 2.5 eV 和 8.0 eV 时体系的 TDOS 和 PDOS 变化关系图, 结合图 3, Nd 原子磁矩主要产生于被外层电子屏蔽的 4f 电子的高度局域性, 4f 电子主要处在少数自旋占据态, 由于在位库伦势和电子屏蔽的竞争作用, Nd-4f 电子在 U 作用下呈现高度局域—局域减弱—高度局域的特性, 磁矩变化较为明显 (如图 5). 在费米面以下 Nd-5p 和 Nd-6s 自旋态随 U 变化出现自旋劈裂—劈裂消失—自旋正向劈裂, 且表现随着在位库伦势的增大分裂增大的趋势. 具有巡游特性的 Ni 磁性产生于能带的劈裂, 随着在位库伦势的变化, Ni 能带先发生正向劈裂, 之后劈裂减弱, 最后又发生正向劈裂, 自旋电子的运动可能是由于 3d-5d 杂化和在位库伦势的竞争作用所致, 有利于体系获得较稳定的态结构, Ni 磁矩对 U 值不是很敏感, 自旋电子的运动很小. 由于 B 无磁性, 在位库伦势对其 DOS 电子分布影响不大.

4. 结 论

采用密度泛函理论 (DFT) 下的局域自旋密度近似 LSDA 及 LSDA + U 近似, 考虑自旋极化下计算了新型稀土过渡族金属间化合物 Ni_4NdB 的电子结构、能带结构及磁性特征等, 通过分析得出以下

结论:

1. 在不考虑 U 作用下, 体系磁矩主要由 Ni 原子提供. Ni_4NdB 体系显导体金属性, 带隙很小约 (0.0493 eV), 费米面附近带隙主要由自旋少数能带提供, 费米面附近靠近价带处 DOS 主要由 Nd-4f 态提供, 靠近导带主要由 Ni-3d 态提供. 体系比热系数为 $3.20 \times 10^{-6} \text{ J/K} \cdot \text{mol}$. 体系存在过渡金属元素子晶格—轻稀土元素子晶格形成的铁磁耦合. 体系磁矩在考虑 U 作用下主要由 Nd 原子提供, Nd 原子局域磁矩主要受到在位库伦势和 3d-5d 杂化类型的影响, Ni 原子局域磁矩在 U 为 2.75 eV 时发生磁有序崩溃, 在位库伦势对 Ni 原子局域磁矩影响不是很明显. 说明 LSDA 对于处理强关联 Ni_4NdB 体系的多体关联效应还有一定局限性, 而采用 LSDA + U 修正则相对较为合理.

2. 从电荷密度分布图中, 证实 Nd 原子与近邻两个 Ni 原子以金属键作用为主. 由于 4f-5d-3d-5d-4f 杂化作用的存在, 近邻 Nd 原子间呈现间接交换相互作用形式. Nd 原子与两个近邻 B 原子以形成较强离子键的形式作用.

3. 在研究强关联相互作用中, 在在位库伦势的作用下, 体系 DOS 变化明显. 在位库伦势和电子屏蔽的竞争作用, 发现 Nd-4f 电子呈现高度局域—局域减弱—高度局域的磁特性, Ni 能带劈裂变化出现正—负—正的特征. Nd 磁矩变化形式对体系总磁矩的影响很明显.

-
- [1] Larson P, Lambrecht W R L 2007 *Phys. Rev. B* **75** 045114-1
 - [2] Anisimov V I, Zaanen J, Andersen O K 1991 *Phys. Rev. B* **44** 943
 - [3] Leuenberger F, Parge A, Felsch W 2005 *Phys. Rev. B* **72** 014427-1
 - [4] Severin L, Gasche T 1993 *Phys. Rev. B* **48** 13547
 - [5] Oesterreicher H, Parker F T 1984 *J. Appl. Phys.* **55** 4334
 - [6] 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]
 - [7] 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]
 - [8] Gómez G, Cabeza G F, Beileli P G 2009 *J. Magn. Magn. Mater.* **321** 3478
 - [9] Maria Pugaczowa-Michalska 2008 *J. Magn. Magn. Mater.* **320** 2083
 - [10] P Jiji Thomas Joseph, Singh P P 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **309** 144
 - [11] Bilonizhko N S, Krik B I, Kuz'ma 1982 *Akad. Nauk Ukr. RSR, Ser. B; Geol., Khim. Biol. Nauki* 21
 - [12] Alexandrov A S, Kaye G J 1999 *J. Phys.: Condens. Matter* **11** 15
 - [13] He Zhiquan, He Wenwang 1990 *J. Rare Eart.* **8** 145 (in Chinese) [黄智全、何文望 1990 中国稀土学报 **8** 145]
 - [14] Cinquini F, Giordano L, Pacchioni G 2006 *Phys. Rev. B* **74** 165403-1

First-principles calculations of electronic structure and magnetism of Ni_4NdB *

Yi Yong^{1)2) †} Ding Zhi-Jie¹⁾²⁾ Li Kai²⁾ Tang Yong-Jian²⁾ Luo Jiang-Shan²⁾

1) (State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composite and Functional Materials, Mianyang 621010, China)

2) (Research Center of Laser Fusion of CAEP, Sichuan Mianyang 621900, China)

(Received 2 August 2010; revised manuscript received 29 September 2010)

Abstract

The geometry optimization, the electronic and magnetic properties of the compound Ni_4NdB are studied by using first-principles within the local spin-density approximation (LSDA) and the LSDA + U approximation. The results indicate that the system is a metallic conductor with very small band gap, and that the total magnetic moment is provided by the local Nd magnetic moment. The system has very complex bonding, where Nd atoms and the neighboring Ni atoms form metal bonding, also Nd atoms and the neighboring B atoms form the strong ionic banding, besides Ni atoms and the neighboring Ni atoms forming an indirect exchange interaction. Under coulomb interaction, the system magnetic moment is consistent with that of the local Nd atom, and the collapse of magnetic ordering in 2.75 eV happens to the local Ni magnetic moment.

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

PACS: 75.50.Cc, 71.20.Eh, 71.15.Mb

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10476024).

† E-mail: yiyong@swust.edu.cn