

稀土金属间化合物 $RFe_2Zn_{20-x}In_x$ 的结构属性研究^{*}

陈 怡[†] 申 江

(北京科技大学应用物理研究所, 北京 100083)
(2008 年 12 月 17 日收到 2009 年 2 月 24 日收到修改稿)

RFe_2Zn_{20} (R 代表稀土元素) 型稀土金属间化合物因其低稀土含量和良好的铁磁性, 已成为铁磁材料的研究热点之一. 添加第四组元对该系列化合物的晶体结构和材料性能会产生一定影响. 利用晶格反演方法获得了一系列有效的原子间相互作用势, 对三元 RFe_2Zn_{20} 和四元 $RFe_2Zn_{20-x}In_x$ 化合物进行原子级模拟计算. 研究表明, 随着稀土元素原子量的增加, 三元体系的晶格参数和体积呈线性下降, 第四组元引入与否对该线性关系无直接影响. 第四组元 In 替代 Zn 时, 择优占据 $16c$ 晶位, 占满 $16c$ 后选择占据 $96g$ 晶位, 始终不占据 $48f$ 晶位. 择优占位的结论符合实验观测, 并与晶格反演势分析的结果一致.

关键词: 原子间相互作用势, 择优占位, 晶体结构

PACC: 6155, 3420, 8220W

1. 引 言

RT_2Zn_{20} (R 代表稀土元素; T 代表 Mn, Fe, Co, Ni 等过渡金属元素) 型稀土金属间化合物于 1997 年被 Nasch 等^[1]首次发现, 然而其物理结构和磁学性质于近几年才得到深入的研究. 尽管此类金属间化合物仅含有不到 5% 的稀土元素和超过 85% 的金属 Zn , 却可以表现出类似于 Pd 金属的费米液体行为^[2]. 文献 [3, 4] 指出, 当过渡金属 Fe 列元素变化到 Co 列元素时, GdT_2Zn_{20} 系列化合物从铁磁性转变为反铁磁性, $GdFe_2Zn_{20}$ 的铁磁居里温度可以达到 86 K. RT_2Zn_{20} 型金属间化合物属于立方 $CeCr_2Al_{20}$ 结构类型, 空间群为 $Fd\bar{3}m$, 稀土原子和过渡金属原子分别占据 $8a$ 和 $16d$ 晶位, Zn 原子同时占据 $16c$, $48f$, $96g$ 三种晶位. Benbow 等^[5]的实验发现, 四元 $RMn_2Zn_{20-x}T_x$ 化合物的晶胞体积随着稀土原子量的变化呈现线性变化趋势; 并通过 X 射线衍射发现, 第四组元 In 含量在 4.7—5.9 范围时, $16c$ 和 $96g$ 晶位可以测到 In 原子存在, 而对于不同稀土的锰锌化合物 $48f$ 晶位均未发现 In 原子. 本文从晶格反演势出发, 首先计算了三元 RFe_2Zn_{20} 系列化合物的晶格参数和原胞体积, 进而比较引入第四组元后对晶格

参数的影响. 在四元 $RFe_2Zn_{20-x}In_x$ 化合物中, 从能量的角度考察了微观原子的占位机制, 并从晶格反演势的角度给出了定性解释.

2. 计算方法

在晶体结构和材料性能的计算中, 如何获得有效的原子间相互作用势至关重要. 经验势通常需要假定势的函数形式, 根据材料的某些性质拟合未知参数. 这种做法使得同一元素在不同的化合物和不同的条件下有不同的势参数, 缺乏统一的参数给理论计算带来很多限制. 陈难先等^[6-20]运用数论中的 Möbius 变换, 从一维到三维彻底解决了晶格反演这一凝聚态物理学中的逆问题, 并使晶格反演相互作用势得到了广泛的应用, 尤其是在稀土金属间化合物^[6-11]、过渡金属碳化物^[12-14]、过渡金属氮化物^[15]、离子晶体^[16]、半导体材料^[17]和界面^[18-20]等领域取得了有效的成果. 这一方法的最大优点是不依赖于经验参数, 直接从晶体结合能反演获得原子间相互作用势. 此方法在文献 [6-20] 中已有详细的介绍, 在此不再赘述. 图 1 给出了所用到的部分晶格反演势 $\alpha(r)$. 能量最小化过程利用晶格反演势建立力场, 采用了共轭梯度计算方法, 势截断半径设为 1.4 nm.

^{*} 国家重点基础研究发展计划 批准号 2006CB605101 资助的课题.

[†] E-mail: cheniyustb@yahoo.cn

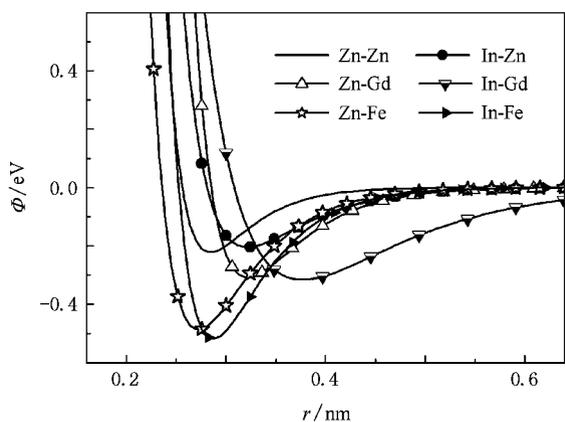


图1 原子间相互作用势

3. 结果及分析

3.1. 三元系列化合物 RFe_2Zn_{20} 的晶格参数

在 RT_2M_{20} 型三元化合物中, R 代表 Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy 等稀土元素, T 代表 Fe, Co, Ni

等过渡金属元素, M 代表 Zn, Al, In 元素. 此系列化合物具有立方 $CeCr_2Al_{20}$ 结构, 空间群为 $Fd\bar{3}m$ (No. 227), 一个晶胞中含有 8 个分子式, 共计 180 个原子. 对于多原子体系, 采用原子间相互作用势具有一定的优势, 不仅计算速度快, 而且可以模拟动态过程. 以上述晶格反演获得的有效势为基础, 对 RFe_2Zn_{20} 型系列三元化合物进行原子级模拟, 通过能量最小化判定化合物的稳定结构. 为验证晶体结构的稳定性和晶格反演势的有效性, 对 RFe_2Zn_{20} 型系列三元化合物做结构整体变形测试. 改变初始结构的晶格参数, 在保持空间群和取消空间群两种情况下进行能量最小化弛豫. 以 YFe_2Zn_{20} 为例, 表 1 列出了结构整体变形测试的结果. 对初始状态的晶体分别进行拉伸、压缩、改变角度、打乱对称性等操作, 载入力场进行弛豫, 最终得到稳定后的平衡状态. 从表 1 可以看出, 畸变晶格在原子相互作用力场下, 可以返回至立方结构 $Fd\bar{3}m$ 空间群. 初始结构的任意性和弛豫结构的稳定性表明, 晶格反演势对于此系列稀土金属间化合物是有效的.

表 1 YFe_2Zn_{20} 整体变形测试

初 态			终 态			操作方式
$a, b, c/nm$	$\alpha, \beta, \gamma(^\circ)$	空间群	$a, b, c/nm$	$\alpha, \beta, \gamma(^\circ)$	空间群	
1.7, 1.7, 1.7	90, 90, 90	$Fd\bar{3}m$	1.446, 1.446, 1.446	90, 90, 90	$Fd\bar{3}m$	对称拉伸
0.9, 0.9, 0.9	90, 90, 90	$Fd\bar{3}m$	1.446, 1.446, 1.446	90, 90, 90	$Fd\bar{3}m$	对称压缩
1.3, 1.5, 1.0	90, 90, 90	$P1$	1.446, 1.446, 1.446	90, 90, 90	$Fd\bar{3}m$	随机拉伸
1.446, 1.446, 1.446	80, 90, 100	$P1$	1.446, 1.446, 1.446	90, 90, 90	$Fd\bar{3}m$	随机切变
1.1, 1.2, 1.3	85, 90, 90	$P1$	1.446, 1.446, 1.446	90, 90, 90	$Fd\bar{3}m$	压缩切变
1.65, 1.45, 1.55	90, 95, 90	$P1$	1.446, 1.446, 1.446	90, 90, 90	$Fd\bar{3}m$	拉伸切变

经过能量最小化弛豫, RFe_2Zn_{20} 系列三元化合物达到平衡态, 其晶格参数和原胞体积示于图 2. 从图 2 可以看出, 随着稀土金属 R 原子量的增加, RFe_2Zn_{20} 化合物的晶格参数和体积呈线性下降.

Benbow 等^[5]的研究表明, 随着稀土元素原子量的递增, 四元化合物 $RFe_2Zn_{20-x}Al_x$ 的体积线性下降. 图 2 的结果表明, 这种线性关系在未引入第四组元时已经存在.

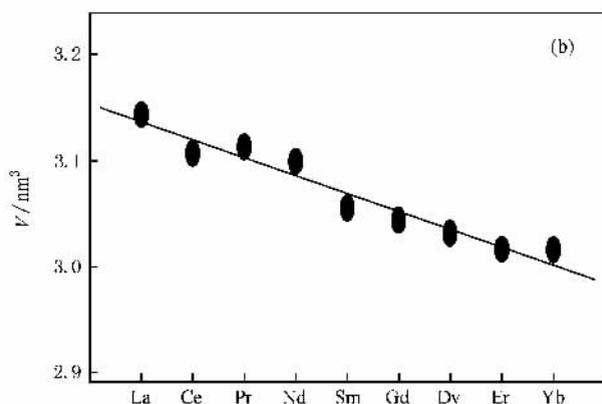
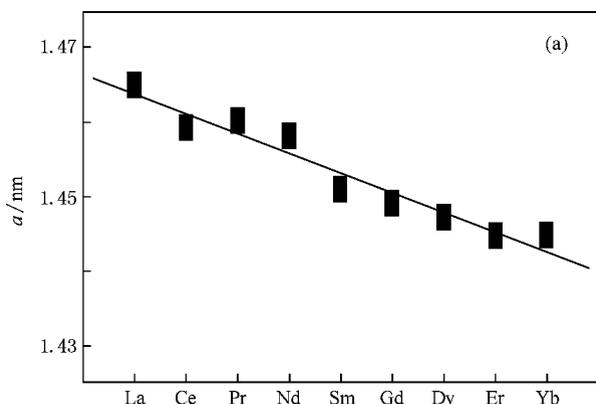
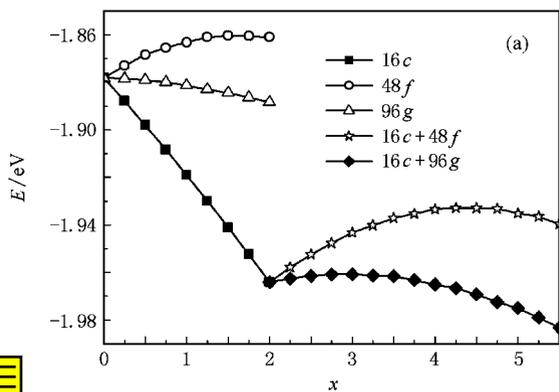


图 2 RFe_2Zn_{20} 化合物晶格参数 a 和体积 V 随稀土元素 R 的变化 (a) 晶格参数 a (b) 体积 V

3.2. In 原子在四元化合物 $RFe_2Zn_{20-x}In_x$ 中的择优占位

在化合物 RFe_2Zn_{20} 中, Zn 原子占据 $16c$ 、 $48f$ 和 $96g$ 三种晶位. 当第四组元 In 替代 Zn 原子时, In 原子占位的选择和含量的变化均会使体系的能量发生变化. Benbow 等^[5]发现, $RMn_2Zn_{20-x}In_x$ ($4.7 < x < 5.9$) 化合物中, $16c$ 和 $96g$ 晶位都可观测到 In 原子. 通过原子级模拟, 以能量为判据对微观原子的占位机制可以得到细致深入的了解. 将 In 原子随机替代 RFe_2Zn_{20} 中各晶位上的 Zn 原子, 基于有效的晶格反演势, 利用能量最小化过程计算占据不同晶位时体系的平均能量, 进而判断不同晶位的有利因子. 为了降低统计波动和涨落误差, 将单胞扩展至 $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞, 对 $(RFe_2Zn_{20})_8$ 进行替代研究. 图 3 给出了 $YFe_2Zn_{20-x}In_x$ 和 $GdFe_2Zn_{20-x}In_x$ 的晶体结合能随 In 含量 x 的变化曲线, 图中各能量计算值是 20 个样本



的统计平均值. 由图 3(a) 可以看出, 当少量 In 原子替代 Zn 原子时, 占据 $48f$ 晶位时平均能量升高, 占据 $16c$ 和 $96g$ 晶位时平均能量降低, 尤以占据 $16c$ 晶位时平均能量下降最显著, 因此 In 原子优先替代 $16c$ 晶位的 Zn 原子. 当 In 原子含量达到 $x = 2$ 时, $16c$ 晶位被 In 原子全部占据. 随着 In 原子含量的继续增大, 由于 $16c$ 晶位已被 In 原子全部占据, 新增的 In 原子只能在 $48f$ 或 $96g$ 晶位中选择占据. 计算表明, 此时 In 占据 $96g$ 晶位时平均能量较低, 有利于形成稳定的晶体结构. 对于同类型的其他稀土金属间化合物, 占位顺序一致. 如图 3(b) 所示, In 原子替代 Zn 原子的占位顺序依然是优先占据 $16c$ 晶位, 占满之后再选择 $96g$ 晶位. 由于占据 $48f$ 晶位会使晶体能量上升, 不利于晶格稳定, 因此在 $RFe_2Zn_{20-x}In_x$ ($0 < x < 6$) 化合物中 In 原子始终不占据 $48f$ 晶位. 对于文献 5 提出在 $48f$ 晶位上观测不到 In 原子, 以上所述可对此作出解释, 而且可以推定当 In 含量 $x < 2$ 时, In 原子只占据 $16c$ 晶位.

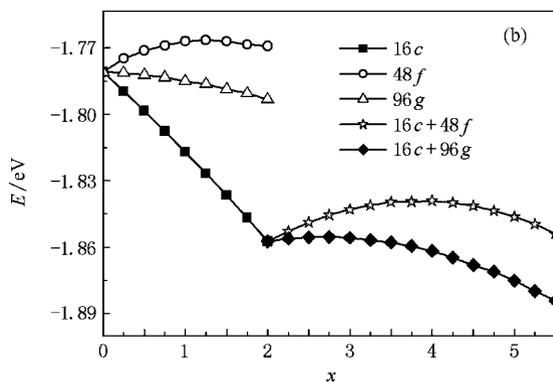


图 3 $YFe_2Zn_{20-x}In_x$ 和 $GdFe_2Zn_{20-x}In_x$ 平均能量随 In 含量 x 的变化 (a) $YFe_2Zn_{20-x}In_x$ (b) $GdFe_2Zn_{20-x}In_x$

文献 5 通过实验指出, 四元 $RFe_2Zn_{20-x}Al_x$ 的晶胞体积随稀土元素原子量的递增呈线性下降. 上述计算表明, 不考虑第四组元时, 三元 RFe_2Zn_{20} 的晶格参数和体积已存在线性下降关系. 进一步的计算还表明, 引入第四组元与否对此线性关系影响不大. 表 2 列出了四元化合物 $YFe_2Zn_{20-x}In_x$ 和 $GdFe_2Zn_{20-x}In_x$ 的晶格参数 a 和体积 V . 随着 In 含量 x 的增加, 晶格参数和体积逐渐增大. In 原子的含量每提高 0.5, 晶格参数平均增大 0.13%, 体积平均增大 0.39%. 对于 Y 系列和 Gd 系列化合物, 增大的相对比率基本一致. 因此, 尽管第四组元 In 的引入使得相应体系的晶格膨胀, 由于相对膨胀率基本相同, 整体的线性关系不变.

3.3. 定性分析

上述择优占位的计算结果可以利用晶格反演势进行定性分析. 在三元 RFe_2Zn_{20} 化合物中, 稀土原子和 Fe 原子都被大量的 Zn 原子包围, 近邻原子中基本没有 $R-R$ 、 $Fe-Fe$ 、 $R-Fe$ 原子对. 当第四组元 In 原子随机替代 Zn 原子时, $Zn-Zn$ 相互作用变成了 $In-Zn$ 相互作用, $Zn-R$ 相互作用变成了 $In-R$ 相互作用, $Zn-Fe$ 相互作用变成了 $In-Fe$ 相互作用. 当微量 In 原子替换 Zn 原子时, 其周围被大量 Zn 原子围绕, 稀土原子和 Fe 原子的个数较少, 同时, 两个 In 原子相邻的概率也很小. 这时, 不同原子间的相互作用势 $\Phi(r)$ 对替代前后的能量影响各不相同, 其中 r 为原子间距离. $\Phi_{Zn-Zn}(r)$ 、 $\Phi_{In-Zn}(r)$ 对替代前后的能量差

表 2 $RFe_2Zn_{20-x}In_x$ ($R = Y, Gd$) 晶格参数和体积随 In 含量 x 的变化

x	In 晶位	$GdFe_2Zn_{20-x}In_x$				$YFe_2Zn_{20-x}In_x$			
		a/nm	$\frac{\Delta a}{a}/\%$	V/nm^3	$\frac{\Delta V}{V}/\%$	a/nm	$\frac{\Delta a}{a}/\%$	V/nm^3	$\frac{\Delta V}{V}/\%$
0.0	—	1.449	—	3.043	—	1.447	—	3.029	—
0.5	16c	1.451	0.14	3.056	0.42	1.449	0.14	3.042	0.42
1.0	16c	1.453	0.14	3.068	0.41	1.451	0.14	3.054	0.42
1.5	16c	1.455	0.13	3.081	0.40	1.453	0.14	3.067	0.41
2.0	16c	1.457	0.13	3.093	0.39	1.455	0.13	3.079	0.40
2.5	16c + 96g	1.459	0.13	3.104	0.38	1.457	0.13	3.092	0.40
3.0	16c + 96g	1.461	0.12	3.115	0.35	1.459	0.13	3.104	0.39
3.5	16c + 96g	1.462	0.11	3.126	0.34	1.460	0.12	3.115	0.36
4.0	16c + 96g	1.464	0.11	3.136	0.33	1.462	0.12	3.126	0.36

影响最大, $\Phi_{Zn-R}(r)$, $\Phi_{In-R}(r)$ 和 $\Phi_{Zn-Fe}(r)$, $\Phi_{In-Fe}(r)$ 对替代前后的结构稳定性影响比较小. 如果 $\Phi_{In-Zn}(r) < \Phi_{Zn-Zn}(r)$, 则能量下降, 结构趋于稳定; 反之, 如果 $\Phi_{In-Zn}(r) > \Phi_{Zn-Zn}(r)$, 则结构趋于不稳定. 当第四组元 In 含量逐渐增加时, $\Phi_{Zn-R}(r)$, $\Phi_{In-R}(r)$ 和 $\Phi_{Zn-Fe}(r)$, $\Phi_{In-Fe}(r)$ 对替代前后能量差的影响也逐渐增大, 不可忽略. 以 $GdFe_2Zn_{20-x}In_x$ 为例, 观察图 1 中的原子间相互作用势曲线, 可以看出 $\Phi_{Zn-Zn}(r)$ 与 $\Phi_{In-Zn}(r)$ 交于 0.307 nm, 在 $r < 0.307$ nm 时有 $\Phi_{In-Zn}(r) > \Phi_{Zn-Zn}(r)$, In 原子替代不利于能量下降, 这样的原子越多, 结构越不稳定, 在 $r > 0.307$ nm 时

有 $\Phi_{In-Zn}(r) < \Phi_{Zn-Zn}(r)$, In 原子替代有利于能量下降, 这样的原子越多, 能量下降越明显, 结构越稳定. 类似地, 有 $\Phi_{Zn-Gd}(r)$ 与 $\Phi_{In-Gd}(r)$ 交于 0.346 nm, Φ_{Zn-Fe} 与 $\Phi_{In-Fe}(r)$ 交于 0.274 nm. 表 3 列出了占据各个晶位的有利因子, 考虑到大多数势曲线在 $r = 0.5$ nm 时已经趋近于零, 在 0.5 nm 之外的原子相互作用十分微弱. 表 3 同时列出了在 0.5 nm 范围内的近邻原子数, 其中引起能量上升不利于结构稳定的用负号表示, 促进能量下降利于结构稳定的用正号表示. 经统计可得, 16c, 48f 和 96g 三个晶位的有利因子分别为 22, 5, 12, 即第四组元将择优占据 16c 晶位, 择优占位顺序依次为 16c, 96g, 48f.

表 3 In 原子在 $GdFe_2Zn_{20}$ 中不同晶位的有利因子

In 晶位	Zn		Gd		Fe		合计
	$r < 0.307$ nm	$r > 0.307$ nm	$r < 0.346$ nm	$r > 0.346$ nm	$r < 0.274$ nm	$r > 0.274$ nm	
16c	-0	+24	-2	+0	-0	+0	+22
48f	-10	+15	-0	+0	-2	+2	+5
96g	-8	+17	-1	+0	-0	+4	+12

4. 结 论

利用晶格反演方法获得了有效的原子间相互作用势, 对 RFe_2Zn_{20} 型系列三元化合物进行了原子级模拟. 计算表明, 随着稀土元素原子量的增加, 三元体系的晶格参数和体积呈线性下降. 引入第四组元 In 原子后, 晶体能量下降, 晶格参数和体积增大. 对于不同稀土的 Fe 基系列化合物, 晶格膨胀的相对比

率基本一致, 因而整体的线性关系不变. 根据能量最小化和统计平均结果, RFe_2Zn_{20} 系列化合物中, In 原子替代 Zn 原子择优占据 16c 晶位, 占满 16c 晶位之后选择占据 96g 晶位, 始终避免占据 48f 晶位. 由晶格反演势分析择优占位的顺序依次是 16c, 96g, 48f, 与统计计算结果一致, 也与实验观测结果相符. 各项计算表明, 在研究晶胞原子数巨大的多元合金体系时, 利用晶格反演势进行原子级模拟计算是一种行之有效的方法.

- [1] Nasch T , Jeitschko W , Rodewald U C 1997 *Z. Naturforsch. B* **52** 1023
- [2] Jia S , Bud 'ko S L , Samolyuk G D , Canfield P C 2007 *Nat. Phys.* **3** 334
- [3] Jia S , Ni N , Samolyuk G D , Sefat S A , Dennis K , Hyunjin K , Miller G J , Bud 'ko S L , Canfield P C 2008 *Phys. Rev. B* **77** 104408
- [4] Jia S , Ni N , Bud 'ko S L , Canfield P C 2007 *Phys. Rev. B* **76** 184410
- [5] Benbow E M , Lattimer S E 2006 *J. Solid State Chem.* **179** 3989
- [6] Chen N X , Shen J , Su X P 2001 *J. Phys. : Condens. Matter* **13** 2727
- [7] Qian P , Chen N X , Shen J 2006 *J. Phys. D* **39** 1197
- [8] Qian P , Chen N X , Shen J 2005 *J. Phys. D* **38** 1199
- [9] Shen J , Qian P , Chen N X 2005 *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **13** 239
- [10] Luo H Z , Jia L , Li Y X , Meng F B , Shen J , Chen N X , Wu G H , Yang F M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5246 (in Chinese) [罗鸿志、贾琳、李养贤、孟凡斌、申江、陈难先、吴光恒、杨伏明 2005 物理学报 **54** 5246]
- [11] Luo H Z , Jia L , Li Y X , Meng F B , Shen J , Chen N X , Wu G H , Yang F M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2176 (in Chinese) [罗鸿志、贾琳、李养贤、孟凡斌、申江、陈难先、吴光恒、杨伏明 2005 物理学报 **54** 2176]
- [12] Xie J Y , Chen N X , Shen J , Teng L D , Seetharaman S 2005 *Acta Mater.* **53** 2727
- [13] Xie J Y , Chen N X , Teng L D , Seetharaman S 2005 *Acta Mater.* **53** 5305
- [14] Xie J Y , Shen J , Chen N X , Seetharaman S 2006 *Acta Mater.* **54** 4563
- [15] Chen Y , Shen J , Chen N X 2009 *Solid State Commun.* **149** 121
- [16] Zhang S , Chen N X 2002 *Phys. Rev. B* **66** 064106
- [17] Liu Y , Chen N X , Kang Y M 2002 *Mod. Phys. Lett. B* **16** 187
- [18] Long Y , Chen N X 2008 *Comput. Mater. Sci.* **42** 426
- [19] Long Y , Chen N X 2008 *Surf. Sci.* **602** 3408
- [20] Long Y , Chen N X 2008 *J. Phys. : Condens. Matter* **20** 135005

Theoretical study on structural properties for rare earth intermetallic compounds $RFe_2Zn_{20-x}In_x^*$

Chen Yi[†] Shen Jiang

(Institute of Applied Physics , University of Science and Technology Beijing , Beijing 100083 , China)

(Received 17 December 2008 ; revised manuscript received 24 February 2009)

Abstract

The rare earth intermetallic compounds , RFe_2Zn_{20} (R represents rare earth) , have become one of hot spots in research field due to their excellent magnetic properties with lower concentration of rare earth atoms. The addition of quaternary could influence the structural properties. The crystal structures of ternary RFe_2Zn_{20} and site preferences of quaternary $RFe_2Zn_{20-x}In_x$ compounds are investigated by using interatomic potentials based on the lattice inversion technique. The calculated results show that the lattice constants and cell volumes of RFe_2Zn_{20} decline linearly with atomic weight of rare earth increasing and the linear relation is independent of whether the quaternary element is added into the compounds. The In atoms substituted for Zn atoms preferentially occupy 16c site and then 96g site , without 48f site. The sequence of site preference is coincident with the measurements and the analyses from interatomic potentials.

Keywords : interatomic potentials , site preference , crystal structure

PACC : 6155 , 3420 , 8220W

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2006CB605101).

† E-mail : cheniyustb@yahoo.cn