

La<sub>3</sub>Co<sub>29-x</sub>Fe<sub>x</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>10</sub> 的择优占位、电子结构和晶格振动性质的理论研究

王晓旭 赵琉涛 成海霞 钱萍

Theoretical studies of the site preference, electronic and lattice vibration properties of La<sub>3</sub>Co<sub>29-x</sub>Fe<sub>x</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>10</sub>

Wang Xiao-Xu Zhao Liu-Tao Cheng Hai-Xia Qian Ping

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 057103 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.057103

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.057103>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I5>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

摩擦点火 Ti-V-Cr 阻燃钛合金燃烧产物的组织特征

Microstructure characteristics of burning products of Ti-V-Cr fireproof titanium alloy by frictional ignition

物理学报.2016, 65(5): 056103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.056103>

杂质浓度对 Zr 替位掺杂  $\gamma$ -TiAl 合金的结构延性和电子性质的影响

Impurity concentration effects on the structures ductile and electronic properties of Zr-doped gamma-TiAl alloys

物理学报.2016, 65(4): 046102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.046102>

铜铁稀磁合金中铁磁杂质之间相互作用对低温热电势的影响

Influence of iron impurity interaction in copper-iron dilute magnetic alloy at low temperatures

物理学报.2015, 64(15): 156101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.156101>

惰性气体原子间相互作用势比较研究

A comparison of interatomic potentials for noble gases

物理学报.2015, 64(14): 143401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.143401>

$\alpha$ -B 晶体的 Lennard-Jones 对势和对势型多体势构建

Construction of Lennard-Jones pair potential and pairwise many-body potential for crystal  $\alpha$ -boron

物理学报.2015, 64(10): 103401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.103401>

# La<sub>3</sub>Co<sub>29-x</sub>Fe<sub>x</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>10</sub>的择优占位、电子结构和晶格振动性质的理论研究\*

王晓旭<sup>1)†</sup> 赵琉涛<sup>1)</sup> 成海霞<sup>2)</sup> 钱萍<sup>2)</sup>

1)(北京市计算中心, 北京 100094)

2)(北京科技大学数理学院, 应用物理研究所, 北京 100083)

(2015年9月24日收到; 2015年12月7日收到修改稿)

分别用第一性原理及原子间相互作用势对初始模型进行几何优化, 所得稳定结构的晶格参数均与实验值符合较好. 通过第一性原理密度泛函理论, 计算了稳定结构La<sub>3</sub>Co<sub>29-x</sub>Fe<sub>x</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>10</sub>化合物择优占位情况, 计算结果表明, Fe原子最择优替代Co原子的2c晶位, 择优占位顺序为2c > 8j1 > 8i2 > 8j2 > 8i3 > 16k > 8i1, 这与实验结果非常符合. Fe原子每次只替代不同晶位的一个Co原子时, La<sub>3</sub>Co<sub>29-x</sub>Fe<sub>x</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>10</sub>体系的晶格常数几乎不变, 磁矩却发生了有趣的变化. 当Fe原子沿着择优顺序依次替代不同晶位的所有Co原子时, 随着La<sub>3</sub>Co<sub>29-x</sub>Fe<sub>x</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>10</sub>体系中Fe原子含量的增多, 其电子态密度整体向左移动. Fe原子完全替代Co时, 与未掺杂时相比体系的总磁矩增加. 最后, 利用原子间相互作用势进一步预测了La<sub>3</sub>Co<sub>29-x</sub>Fe<sub>x</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>10</sub>体系的晶格振动及热力学性质. 在低频部分, 振动模式主要由质量较大的Co, Fe和La元素作贡献; 随着掺杂原子Fe的增多, 体系的截止频率先减小后增多, 中频部分由Si元素引起的振动模式减少; B-B强相互作用引起了高频部分的振动模式. 基于声子态密度预测了不同数量Fe掺杂后体系的比热、熵和德拜温度的变化, 当Fe含量大于Co时, 德拜温度明显升高.

**关键词:** 第一性原理, 择优占位, 电子态密度, 晶格振动

**PACS:** 71.20.Eh, 61.50.Ah, 63.20.dk, 31.15.A-

**DOI:** 10.7498/aps.65.057103

## 1 引言

稀土由元素周期表中15种镧系元素以及钪和钇共17种元素组成. 稀土元素因其具有独特的4f电子构型而表现出特殊的光学、电学、磁学等物理和化学性质<sup>[1]</sup>. 因此, 无论是稀土金属还是稀土化合物都具有良好的应用价值<sup>[2,3]</sup>. 随着磁性材料在生活和工业上的广泛应用, 稀土永磁体和稀土过渡金属硼化物由于其新奇的磁学性质和潜在的应用价值逐渐受到广泛关注, SmCo<sub>5</sub>, Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B等稀土化合物已被大量研究<sup>[4,5]</sup>. 近年来, 不少国内研究小组表明三元稀土过渡金属化合物因不同结构会导致不同的磁致热效应<sup>[6]</sup>, 此外,

掺杂不同的稀土元素可以改变材料的磁性也得到了验证<sup>[7]</sup>.

目前, 稀土过渡金属硼化物的研究已由三元化合物RCo<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, RT<sub>9</sub>Si<sub>2</sub>, RT<sub>12</sub>B<sub>6</sub>体系逐渐发展到了Nd-T-Si-B四元体系<sup>[8-11]</sup>. Zhang等<sup>[12,13]</sup>利用中子衍射对四元化合物RTM-B体系的制备、结构和磁性进行了大量的实验研究, 发现R<sub>3</sub>Co<sub>29</sub>M<sub>4</sub>B<sub>10</sub> (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Ho, Tb, Er, Tm, Dy, Lu; M = Si, Al, Ge)系列化合物的结构与Nd<sub>3</sub>Ni<sub>29</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>10</sub>相同, 均为空间群是P4/nmm (No. 129)的四方晶体结构. 之后, Zhang等<sup>[14]</sup>又预测了<sup>57</sup>Fe掺杂稀土过渡金属硼化物R<sub>3</sub>T<sub>29</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>10</sub> (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd,

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CB606401) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wangxx@bcc.ac.cn

Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu;  $T = \text{Ni, Co}$ ) 中  $^{57}\text{Fe}$  的位置分布, 结果表明,  $^{57}\text{Fe}$  最择优晶位是  $2c$  晶位, 第二择优晶位是  $8j_1, 8j_2$  和  $8i_2$ , 第三择优晶位是  $8i_3$  和  $16k$ .

由于受到原子多样性和结构复杂性的限制, 实验上难以获得体系中每个晶位的择优占位情况, 而我们在以前的工作中已经利用第一性原理和原子间相互作用势研究了关于三元  $M_{7-x}T_xB_3$  ( $M = \text{Rh, Ru}; T = \text{Fe, Co}$ ) 和四元  $\text{Gd}_{3-x}\text{Y}_x\text{Co}_{29}\text{T}_4\text{B}_{10}$  ( $T = \text{Al, Ge}$ ) 掺杂体系的择优占位及热力学性能, 并获得了与实验较符合的计算结果 [15,16]. 本文采用高性能计算服务器, 利用第一性原理研究 Fe 元素掺杂  $\text{La}_3\text{Co}_{29-x}\text{Fe}_x\text{Si}_4\text{B}_{10}$  体系的择优占位情况, 并计算了电子态密度和磁性. 同时, 结合原子间相互作用势预测了体系晶格振动及热力学性质.

## 2 研究方法

### 2.1 第一性原理

本工作主要采用 Vienna ab initio simulation package(VASP) 计算软件, 利用基于密度泛函的 (PAW) 叠加平面波赝势方法 [17-20], 采用广义梯度近似 (GGA) 框架下的 PBE 交换关联势 [21]. 通过严格测试, 平面波基的截断能选取 400 eV,  $k$  空间网格为  $4 \times 4 \times 5$ . 自洽迭代过程中收敛阈值标准设置为: 作用在原子上的力不超过  $1 \times 10^{-5}$  eV/Å ( $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}, 1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$ ), 总能量小于  $1 \times 10^{-6}$  eV/atom, 对体系的所有原子进行几何优化, 达到收敛标准时计算停止.

### 2.2 原子间相互作用势

根据陈氏晶格反演方法, 原子间的相互作用势可以由结合能曲线经过严格的晶格反演而获得 [22,23], 关于原子间势的反演过程, 文献 [15, 16, 24] 已经详细描述. 从第一性原理计算出的晶体结合能函数  $E(x)$  可以表述为

$$E(x) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} r_0(n) \Phi(b_0(n)x),$$

式中,  $x$  为原子间最近邻距离,  $r_0(n)$  为  $n$  级近邻配位数,  $b_0(n)$  是  $n$  级近邻到参考原子的距离,  $\Phi(x)$  为

对势函数, 即 Morse 势.

$$\Phi(x) = D_0(e^{-\gamma(x/R_0-1)} - 2e^{-(\gamma/2)(x/R_0-1)}),$$

其中,  $R_0, D_0$  和  $\gamma$  分别指原子间距、势阱的深度和偏角. 为了更直观图 1 给出了本文所用到的对势曲线.

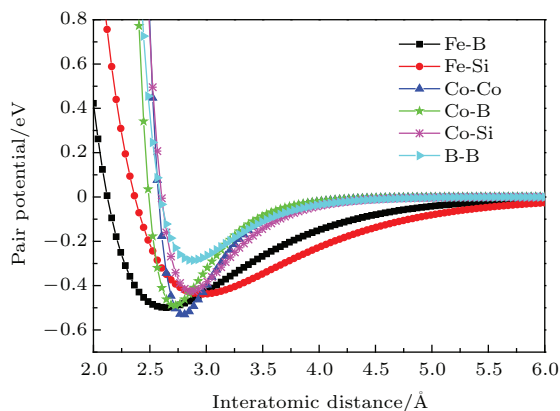


图 1  $\text{La}_3\text{Co}_{29}\text{Si}_4\text{B}_{10}$  的原子间相互作用势

Fig. 1. Interatomic pair potentials of  $\text{La}_3\text{Co}_{29}\text{Si}_4\text{B}_{10}$ .

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\text{La}_3\text{Co}_{29-x}\text{Fe}_x\text{Si}_4\text{B}_{10}$ 的结构性质

根据文献 [13] 中的实验数据, 首先搭建了  $\text{La}_3\text{Co}_{29}\text{Si}_4\text{B}_{10}$  的初始结构模型, 如图 2 所示. 利用原子间相互作用势, 通过共轭梯度法实现能量最小化过程, 获得稳定的结构. 计算过程中原子间相互作用势的截断半径设为 14 Å. 为了验证原子间相互作用势的有效性, 又利用第一性原理对初始结构模型进行几何优化. 表 1 的计算结果表明, 弛豫后的晶格参数与第一性原理优化后的结果及实验值 [13] 均符合较好, 且结构仍保持空间群为  $P4/nmm$  的四角结构, 从而验证了这两种方法的有效性.

表 1  $\text{La}_3\text{Co}_{29}\text{Si}_4\text{B}_{10}$  晶格常数的计算结果与实验值 [13] 的比较, 括号内为计算值与实验值间的误差

Table 1. Comparison of calculated and experimental [13] lattice parameters, the error of the calculated value and experimental value in bracket.

	第一性原理/Å	原子间对势/Å	实验值/Å
$a$	11.204(0.70%)	11.446(1.4%)	11.287
$c$	7.866(0.67%)	8.000(1.0%)	7.919

$\text{La}_3\text{Co}_{29}\text{Si}_4\text{B}_{10}$  共有 92 个原子, 或者说是由两个具有 14 种非等价晶位的  $\text{La}_3\text{Co}_{29}\text{Si}_4\text{B}_{10}$  单元构成. 其中, La 占据  $2b$  和  $4d$  两个晶位, 并且如图 2(a) 所示, La1( $2b$ ) 和 La2( $4d$ ) 分别位于由 16 个 Co 原子和 4 个 Si 原子组成的具有  $2/m$  点群对称和  $4m2$  点群对称的笼子中心<sup>[25]</sup>. Co 原子占据的 7 个晶位(图 2(b) 所示) 分别对应 Co1( $2c$ ), Co2( $8i1$ ), Co3( $8i2$ ), Co4( $8i3$ ), Co5( $8j1$ ), Co6( $8j2$ ) 和 Co7( $16k$ ), Si 原子占据 Si( $8i$ ) 晶位, B 的 4 个不同晶位分别是 B1( $2c1$ ), B2( $2c2$ ), B3( $8i$ ) 和 B4( $8j$ ).

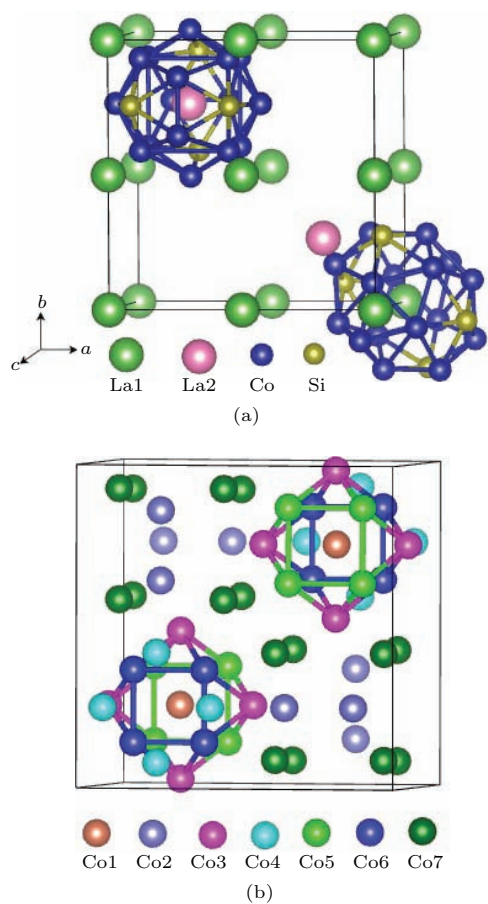


图 2 (网刊彩色)  $\text{La}_3\text{Co}_{29}\text{Si}_4\text{B}_{10}$  的晶体结构

Fig. 2. (color online) The lattice cell of  $\text{La}_3\text{Co}_{29}\text{Si}_4\text{B}_{10}$ .

基于第一性原理密度泛函理论, 研究了第三组元 Fe 元素在化合物  $\text{La}_3\text{Co}_{29-x}\text{Fe}_x\text{Si}_4\text{B}_{10}$  中的择优占位情况. 在计算过程中, Fe 原子首先分别替代 7 个不同晶位 ( $2c$ ,  $8i1$ ,  $8i2$ ,  $8i3$ ,  $8j1$ ,  $8j2$ ,  $16k$ ) 中的任意一个 Co 原子, 即  $\text{La}_3\text{Co}_{28.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Si}_4\text{B}_{10}$ , 并进一步计算添加组元 Fe 占据不同晶位的一个 Co 原子后体系的总能、晶格常数和磁矩, 如表 2 所列. 可以看出, Fe 原子占据 Co 原子的  $2c$  晶位时能量最低,  $\text{La}_3\text{Co}_{28.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Si}_4\text{B}_{10}$  体系最稳定, 则

Fe 原子明显择优占据  $2c$  晶位, 这是因为  $2c$  晶位具有相对较高的对称性. 并且可以断定第三组元 Fe 原子在体系中择优占位 Co 原子晶位的顺序为  $2c > 8j1 > 8i2 > 8j2 > 8i3 > 16k > 8i1$ , 这与 Zhang 等<sup>[13]</sup> 预测的  $^{57}\text{Fe}$  掺杂稀土过渡金属硼化物  $R_3\text{T}_{29}\text{Si}_4\text{B}_{10}$  ( $R = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$ ;  $T = \text{Ni, Co}$ ) 中,  $^{57}\text{Fe}$  的位置分布的实验结果完全符合.

表 2 中 Fe 原子每次只替代不同晶位的一个 Co 原子后体系的晶格常数与实验值进行了比较, 结果表明计算得到的晶格常数与实验数据 ( $a = 11.2870$ ,  $c = 7.9193$ ) 符合得相当好, 误差均未超过 1%. 值得注意的是, 在此替代过程中磁矩也发生了有趣的变化. 在每次都是替代一个 Co 原子的情况下, 当 Fe 原子替代  $2c$  晶位的一个 Co 原子时, 体系总磁矩最小, 而 Fe 原子的磁矩则最大; 占据  $8i1$  晶位时, 体系的总磁矩最大.

表 2 Fe 原子替换不同晶位的 Co 原子后  $\text{La}_3\text{Co}_{29}\text{Si}_4\text{B}_{10}$  体系的总能、磁矩和晶格常数, 括号中为对应 Fe 原子的磁矩

Table 2. The total energy, magnetic and lattice parameters of  $\text{La}_3\text{Co}_{29}\text{Si}_4\text{B}_{10}$  for Fe substitute Co in different sites. The magnetic of correspond Fe in bracket.

	晶格常数 $a/c/\text{\AA}$	总能/eV	磁矩/ $\mu_B$
$2c$	11.202/7.864	-656.468	36.030(2.890)
$8j1$	11.203/7.865	-655.721	38.764(2.216)
$8i2$	11.206/7.867	-655.911	38.548(1.837)
$8j2$	11.204/7.866	-655.811	37.675(1.303)
$8i3$	11.206/7.867	-655.980	38.240(1.955)
$16k$	11.207/7.868	-655.878	38.363(1.867)
$8i1$	11.207/7.868	-655.784	38.884(1.627)

### 3.2 电子态密度

结合以上 Fe 原子替代 Co 原子的择优占位顺序, 对  $\text{La}_3\text{Co}_{29}\text{Si}_4\text{B}_{10}$  化合物中 7 个不同晶位的 Co 原子依次用 Fe 进行替换, 掺杂 Fe 原子的含量逐渐增加, 最终 Co 全部被 Fe 替代. 并利用第一性原理计算了其电子态密度, 掺杂前后体系的电子态密度如图 3 所示. 可以看出, 随着 Fe 原子含量的增多, 体系的电子态密度整体向左移动, 峰值先增多后减小. 比较图 3(a) 与图 3(h) 可知, 当未掺杂 Fe 原子时, 在自旋向下的部分, 费米能级穿过波峰; 在自旋

向上的曲线中, 费米能级落到了能带边上. 而当Fe原子完全替代Co原子时, 在费米面附近, 自旋向上的峰部分消失; 自旋向下部分, 有新的峰出现, 同时

费米能级穿过了波谷, 并伴随有略微的劈裂. 根据自旋向上与自旋向下电子态密度的非对称性, 我们发现当Fe完全替代Co原子时, 体系的总磁矩增加.

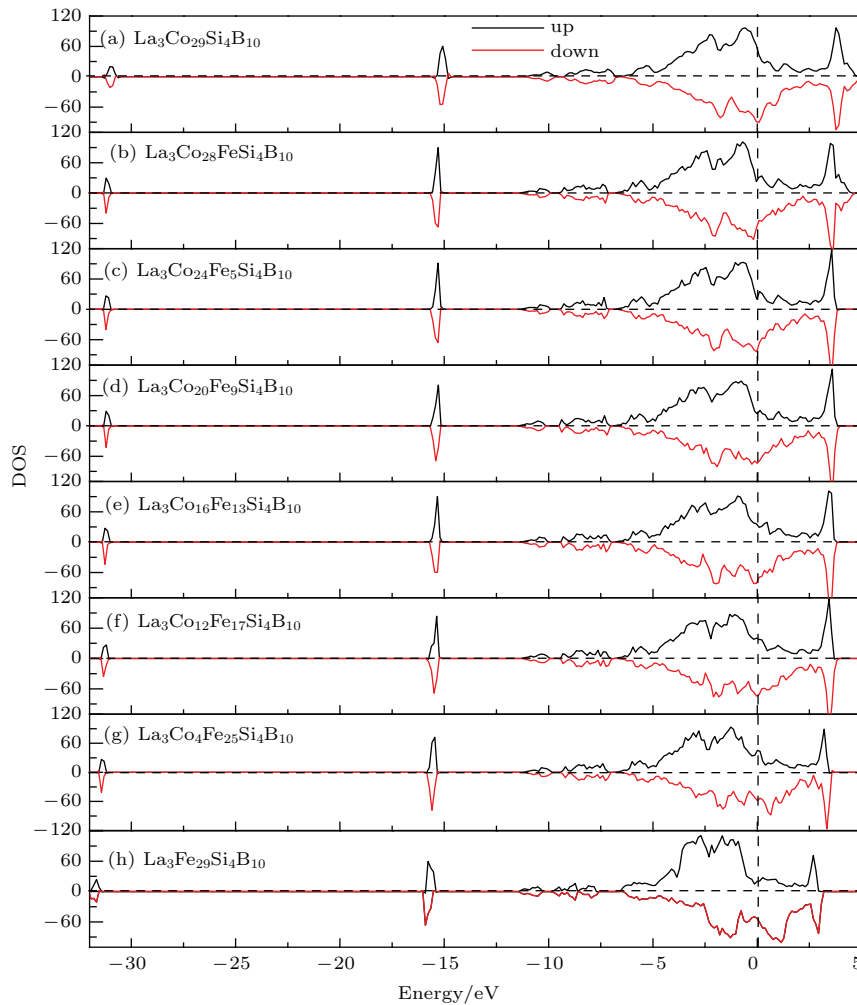


图3 (网刊彩色)  $\text{La}_3\text{Co}_{29-x}\text{Fe}_x\text{Si}_4\text{B}_{10}$  的电子态密度

Fig. 3. (color online) The electronic density of states of  $\text{La}_3\text{Co}_{29-x}\text{Fe}_x\text{Si}_4\text{B}_{10}$ .

### 3.3 晶格振动<sup>[26]</sup>及热力学性质

通过将原子间相互作用势对 $\text{La}_3\text{Co}_{29}\text{Si}_4\text{B}_{10}$ 结构的弛豫结果与第一性原理优化结果进行比较, 我们验证了原子间相互作用势的可靠性. 采用陈氏晶格反演获得原子间相互作用势, 计算 $\text{La}_3\text{Co}_{29-x}\text{Fe}_x\text{Si}_4\text{B}_{10}$ 的声子态密度和材料的热力学参量: 比热、振动熵以及德拜温度.

图4给出了Fe掺杂前和按照择优占位顺序Fe依次替代 $\text{La}_3\text{Co}_{29-x}\text{Fe}_x\text{Si}_4\text{B}_{10}$ 化合物中Co原子7个不同晶位后体系的总声子态密度和不同元素的偏声子态密度曲线. 可以看出, 在未掺杂Fe原子时,  $\text{La}_3\text{Co}_{29}\text{Si}_4\text{B}_{10}$ 的截止频率为18.242 THz, 随着

体系中Fe原子含量的增多截止频率先减小后增大, 当Co原子全部被替换时截止频率为19.132 THz. 很明显可以看出, 在低频部分主要由Co, Fe, La做贡献, 这是因为它们相对于Si, B的质量较大, 不能引起自己的高频振动, 所以对频率较低的振动模式有贡献. 在中频部分主要由Si做贡献, 由于Co-Si的强相互作用导致了中频部分的局域振动模式, 并且随着Fe含量的增多, Si原子在中频部分的贡献逐渐减弱. B-B最近邻原子间的强相互作用, 引起了其在高频部分的主要贡献, 同时随着Fe原子含量的增多, B原子在高频部分出现了一些尖锐的峰.

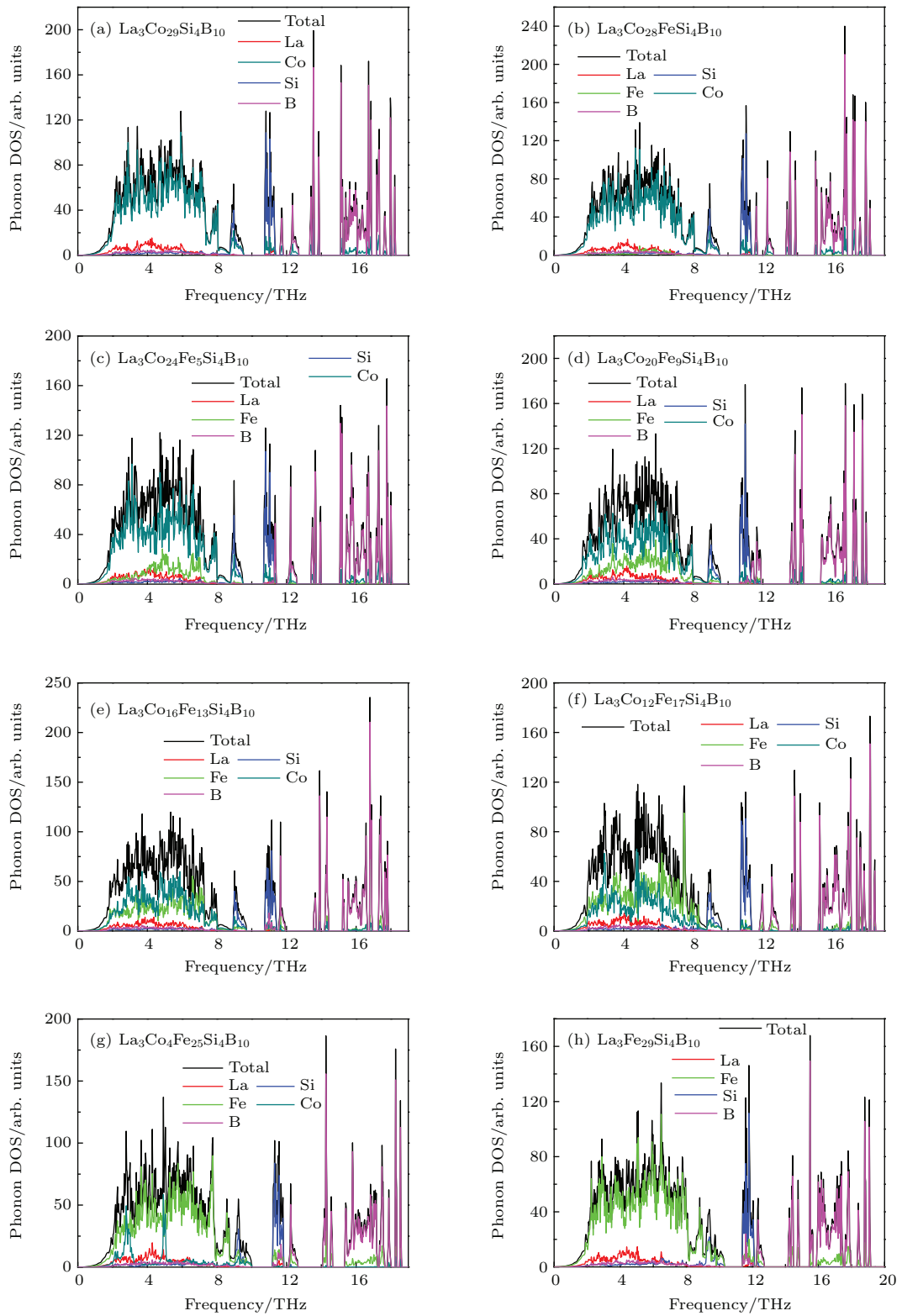


图4 (网刊彩色)  $\text{La}_3\text{Co}_{29-x}\text{Fe}_x\text{Si}_4\text{B}_{10}$  的声子态密度

Fig. 4. (color online) Phonon densities of states of  $\text{La}_3\text{Co}_{29-x}\text{Fe}_x\text{Si}_4\text{B}_{10}$ .

在晶格振动的基础上, 进一步计算了  $\text{La}_3\text{Co}_{29-x}\text{Fe}_x\text{Si}_4\text{B}_{10}$  体系的比热、振动熵和德拜温度, 如图5所示.  $\text{La}_3\text{Co}_{29}\text{Si}_4\text{B}_{10}$  的比热数值和振动熵均大于  $\text{La}_3\text{Fe}_{29}\text{Si}_4\text{B}_{10}$ , 因此对于不同的化合

物其振动性质是不同的. 德拜温度是反映材料低温低频时性质的物理量, 从图5(c)可以看出, 在接近0 K时,  $\text{La}_3\text{Co}_{29-x}\text{Fe}_x\text{Si}_4\text{B}_{10}$  体系的德拜温度随着Fe的增多而减小, 而当体系中Fe的含量大于Co

时, 体系的德拜温度随着Fe含量的继续增多而减小, 说明Fe对材料的低温性质起到了重要的作用。

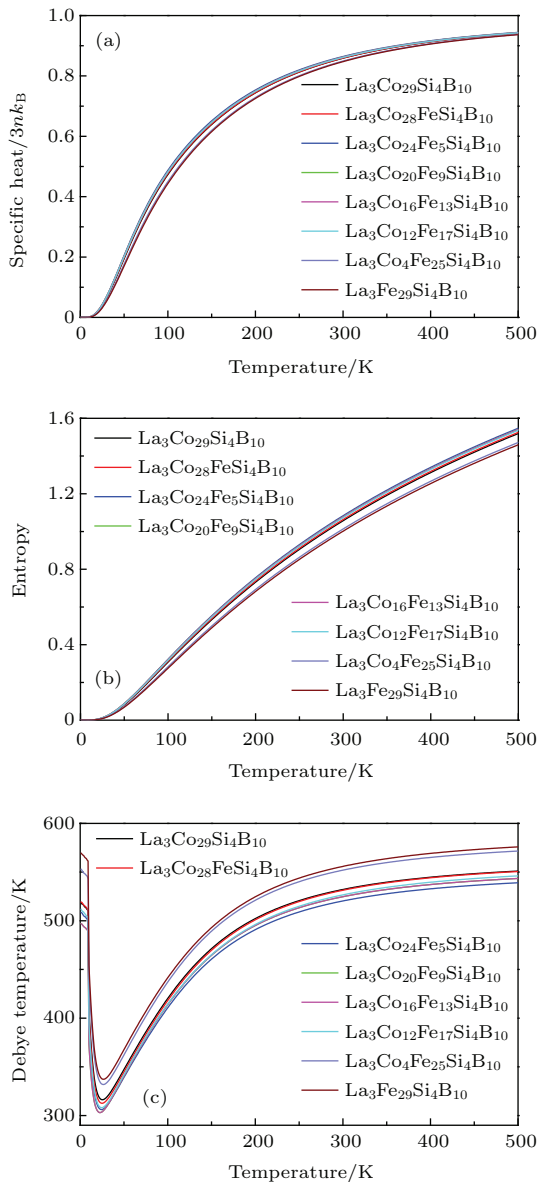


图5 (网刊彩色)  $\text{La}_3\text{Co}_{29-x}\text{Fe}_x\text{Si}_4\text{B}_{10}$  的热力学参量 (a) 比热, (b) 振动熵, (c) 德拜温度  
Fig. 5. (color online) Calculated (a) specific heat, (b) vibrational entropy and (c) Debye temperature of  $\text{La}_3\text{Co}_{29-x}\text{Fe}_x\text{Si}_4\text{B}_{10}$ .

## 4 结 论

本文首先利用第一性原理密度泛函理论计算了Fe掺杂 $\text{La}_3\text{Co}_{29-x}\text{Fe}_x\text{Si}_4\text{B}_{10}$ 体系的结构稳定性及择优占位情况, 计算结果表明, Fe原子占据Co-2c晶位时结构最稳定, 择优占位顺序为 $2c > 8j1 > 8i2 > 8j2 > 8i3 > 16k > 8i1$ . 体系的晶格常数及择优占位结果均与实验值符合较

好. 在此基础上计算了体系的电子态密度, 在Fe原子替代不同晶位Co原子的过程中, 随着Fe原子含量的增多, 体系的电子态密度整体向左边移动, 峰值先增多后减小. 此外, 当Fe原子完全替代Co时, 与未掺杂Fe原子时相比体系的总磁矩增加. 最后, 通过陈氏晶格反演的原子间相互作用势计算了 $\text{La}_3\text{Co}_{29-x}\text{Fe}_x\text{Si}_4\text{B}_{10}$ 体系的晶格振动及热力学性质. 随着体系中Fe原子含量的增多截止频率先减小后增大, 当Co原子全部被替换时截止频率为19.132 THz. 在低频部分主要由Co, Fe, La做贡献, 在中频部分出现了局域振动模式, 主要来源于Co-Si相互作用, B-B最近邻原子间的强相互作用, 引起了其在高频部分的主要贡献. 在声子态密度的基础上, 进一步预测了体系的比热、振动熵及德拜温度。

## 参考文献

- [1] Pan Y J 1993 *A handbook for extractive metallurgy of nonferrous metals: rare earth metals* (Beijing: Metallurgical Industry Press) pp4-47 (in Chinese) [潘叶金 1993 有色金属提取冶金手册: 稀土金属 (北京: 冶金工业出版社) 第4-47页]
- [2] Ren W D, Zhang Z D 2013 *Chin. Phys. B* **22** 077507
- [3] Hirose S, Matsuura Y, Yamamoto H, Fujimura S, Sagawa M and Yamauchi H 1986 *J. Appl. Phys.* **59** 873
- [4] He Y Z 2013 *Chin. Phys. B* **22** 074101
- [5] Yan G L, Fang Z H 2015 *Chin. Phys. B* **24** 107503
- [6] Zhang H, Shen B G. 2015 *Chin. Phys. B* **24** 127504
- [7] Jiang T, He F S, Jiao F, He F, Lu X Y, Zhao K, Zhao H Y, You Y S, Chen L 2014 *Chin. Phys. B* **23** 057403
- [8] Niihara K, Yajima S 1972 *Chem Lett.* **10** 875
- [9] Malik S K, Zhang L Y, Wallace W E, Sankar S G 1989 *J. Magn. Mater.* **78** L6
- [10] Rosenberg M, Mittag M, Buschow K H J 1988 *J. Appl. Phys.* **63** 3586
- [11] Wu E, Wantenaar G H J, Campbell S J, Li H S 1993 *J. Phys. Condens Matter* **5** L457
- [12] Zhang H, Wu E, Campbell S J, Kennedy S J, Li H S, Studer A J, Bulcock S R, Rae A D 1998 *J. Alloy Compd.* **278** 239
- [13] Zhang H, Campbell S J, Edge A V J 2000 *J. Phys. Condens Matter.* **12** L159
- [14] Zhang H, Campbell S J, Li H S, Hofmann M, Edge A V J 2000 *J. Phys. Condens Matter.* **12** 5021
- [15] Wang X X, Qian P, Zhang Z F, Liu Y, Shen J, Chen N X 2013 *Intermetallics* **42** 112
- [16] Cheng H X, Wang X X, Hu Y W, Zhang G H, Shen J, Qian P, Chen N X 2015 *J. Solid State Chem.* **224** 7
- [17] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [18] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **55** 11169

- [19] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [20] Perdew J P, Ziesche P, Eschrig H 1991 *Akademie Verlag*, Berlin
- [21] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [22] Chen N X, Ren G B 1992 *Phys. Rev. B* **45** 8177
- [23] Chen N X, Ge X J, Zhang W Q, Zhu F W 1998 *Phys. Rev. B* **57** 14203
- [24] Qian P, Hu Q Y, Shen J, Feng Y, Pan H Y, Hu P 2010 *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **18** 045002
- [25] Huang K, Han R Q 1988 *Solid State Physics* (Beijing: Higher Education Press) p29 (in Chinese) [黄昆, 韩汝琦 1988 固体物理学 (北京: 高等教育出版社) 第 29 页]
- [26] Chen Y L 2000 *Mössbauer Effect in Lattice Dynamics* (Wuhan: Wuhan University Press) pp113–173 (in Chinese) [陈义龙 2000 穆斯堡尔效应与晶体动力学 (武汉: 武汉大学出版社) 第 113—173 页]

## Theoretical studies of the site preference, electronic and lattice vibration properties of $\text{La}_3\text{Co}_{29-x}\text{Fe}_x\text{Si}_4\text{B}_{10}$ \*

Wang Xiao-Xu<sup>1)†</sup> Zhao Liu-Tao<sup>1)</sup> Cheng Hai-Xia<sup>2)</sup> Qian Ping<sup>2)</sup>

1) (Beijing Computing Center, Beijing 100094, China)

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

(Received 24 September 2015; revised manuscript received 7 December 2015)

### Abstract

In this work, the initial configuration is first optimized by the first principle and interatomic pair potentials separately, the lattice parameters of the stable structure are in good agreement with the experimental values. The site preferences of  $\text{La}_3\text{Co}_{29-x}\text{Fe}_x\text{Si}_4\text{B}_{10}$  compounds are studied by using the first principle with density function theory method. The calculated results show that the substitution of Fe for Co has a strong preference for the 2c site, and the substitution sequence is  $2c > 8j1 > 8i2 > 8j2 > 8i3 > 16k > 8i1$ , which is in good agreement with the experimental result. The lattice parameters of  $\text{La}_3\text{Co}_{29-x}\text{Fe}_x\text{Si}_4\text{B}_{10}$  system change little, but the magnetic moment changes obviously, when only one Co atom is substituted by Fe atoms each time. We calculate the electronic densities of states and magnetic moments of  $\text{La}_3\text{Co}_{29-x}\text{Fe}_x\text{Si}_4\text{B}_{10}$  compound when all the Co atoms from different sites are substituted by Fe atoms with the preferential order. With the increases of Fe content values in the  $\text{La}_3\text{Co}_{29-x}\text{Fe}_x\text{Si}_4\text{B}_{10}$ , the curves of density of states move leftwards gradually. And the magnetic moment of the  $\text{La}_3\text{Fe}_{29}\text{Si}_4\text{B}_{10}$  is larger than that of  $\text{La}_3\text{Co}_{29}\text{Si}_4\text{B}_{10}$ . Furthermore, the lattice vibrational and thermodynamic properties are predicted by using a series of interatomic pair potentials. The Co, Fe and La atoms contribute to the lower frequency vibrations because of their heavier mass. With the increase of Fe content the cut-off frequencies of  $\text{La}_3\text{Co}_{29-x}\text{Fe}_x\text{Si}_4\text{B}_{10}$  first decrease and then increase, and the vibration mode induced by Si element decreases in medium frequency. The very strong B-B interaction causes higher frequency vibrations. Furthermore, the specific heat, vibrational entropy and Debye temperature are predicted based on the phonon densities of states of the  $\text{La}_3\text{Co}_{29-x}\text{Fe}_x\text{Si}_4\text{B}_{10}$  with the different content values of Fe. The Debye temperature rises when the Fe content is bigger than Co content in  $\text{La}_3\text{Co}_{29-x}\text{Fe}_x\text{Si}_4\text{B}_{10}$  compound.

**Keywords:** first principle, site preference, electronic density of states, lattice vibration

**PACS:** 71.20.Eh, 61.50.Ah, 63.20.dk, 31.15.A-

**DOI:** 10.7498/aps.65.057103

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CB606401).

† Corresponding author. E-mail: wangxx@bcc.ac.cn