

# Co-Fe-B 非晶态合金成键及电子性质的 DFT 研究

张成刚, 方志刚, 赵振宁, 韩建明, 刘继鹏, 徐诗浩, 刘 琪

(辽宁科技大学 化学工程学院, 辽宁 鞍山 114051)

**摘 要:**利用密度泛函理论(DFT),通过团簇  $\text{Co}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{CoFe}_2\text{B}_2$  的优化和计算,研究 Co-Fe-B 非晶态合金成键及电子性质.结果表明:团簇  $\text{Co}_2\text{FeB}_2$ (富 Co)中主要的电子流向为  $\text{B} \rightarrow \text{Co}$ ,  $\text{B} \rightarrow \text{Fe}$ ,而团簇  $\text{CoFe}_2\text{B}_2$ (富 Fe)电子流向多样化,这导致富 Co 合金中键级比例分布不均匀,而富 Fe 合金中键级比例相对均匀;另外,金属与 B 原子成键对合金稳定性的贡献最大,而两种团簇的  $M_{(\text{max})}-\text{B}$  与 Co-Fe 键协同作用相反:富 Co 团簇中 Co-B 与 Co-Fe 成键强度同增同长,而富 Fe 团簇中 Fe-B 与 Co-Fe 成键强度相互抑制.以上结论在一定程度上解释了富 Co 合金热稳定性差的现象.另外,B 原子使富 Fe 团簇空间结构、成键以及电子流动方向更加复杂,使合金非晶态化增加.Co-Fe-B 非晶态合金中存在 B 原子之间近距离接触,希望此结论不久后得到实验验证.

**关键词:**Co-Fe-B 非晶态合金;局域结构;成键性质;电子性质;稳定性;密度泛函理论(DFT)

**中图分类号:**O641

**文献标志码:**A

由金属和类金属(如 Co, Fe, Ni, B, P)组成的非晶态合金是一种介于晶体和无定型的新型介观材料.目前有众多科研学者认为 Co-Fe-B 非晶态合金具有特殊的导电性<sup>[1-2]</sup>、电磁性<sup>[3-9]</sup>已经发现此类合金在微型电磁装置制造方面具有广阔的应用前景<sup>[10]</sup>.对于在 MgO 介质中 B 原子是否有利于合金的非晶态化存在争议, Hu Wang 等人<sup>[11]</sup>认为 B 原子不利于此合金非晶态化而 Yugo Asai 等人<sup>[12]</sup>认为 B 原子有利于此合金非晶态化合金的非晶态化,与其内部不同原子之间的成键和复杂的电子结构密不可分,因此有必要对 Co-Fe-B 非晶态合金的成键及电子性质进行研究.本文根据文献<sup>[13]</sup>中金属(Co, Fe)与非金属(B)原子摩尔比为 3:2 的实验数据,用团簇  $\text{Co}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{CoFe}_2\text{B}_2$  模拟 Co-Fe-B 非晶态合金深入探究其成键及电子性质,旨在为新型非晶态材料的开发提供必要的理论依据.

## 1 构型设计及理论计算

根据拓扑学原理对团簇  $\text{Co}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{CoFe}_2\text{B}_2$  进行空间立体结构设计,分别设计了团簇  $\text{Co}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{CoFe}_2\text{B}_2$  各 15 种可能的初始构型.

本文利用密度泛函理论(DFT)<sup>[14]</sup>,在 B3LYP/Lan12dz 水平下,对团簇各个可能存在的构型进行全参数优化计算和相关的频率计算,对 Co, Fe 原子采用 Hay 等人<sup>[15]</sup>的含相对论校正的有效核电势价电子从头算基组,即采用 18-eECP 的双  $\xi$  基组(3s, 3p, 3d/2s, 2p, 2d),对类金属 B 采用 Dunning/Huzinaga 双  $\xi$  基组(9s, 5p/3s, 2p).全部计算在启天 M4390 计算机上用 Gaussian09 程序<sup>[16]</sup>完成.

**收稿日期:**2016-01-24; **修回日期:**2016-09-24.

**基金项目:**国家自然科学基金重点资助项目(51634004);2015 年国家级大学生创新创业训练计划(201510146039);2015 年辽宁省大学生创新创业计划项目(201510146009);2016 年国家级大学生创新创业训练计划(201610146033);2016 年辽宁省大学生创新创业训练计划(201610146011);2016 年辽宁省大学生创新创业训练计划(201610146044).

**作者简介(通信作者):**方志刚(1964-),男,广东人,辽宁科技大学教授,从事材料物理化学及催化化学研究, E-mail: LN-FZG@163.com.

## 2 结果与讨论

### 2.1 稳定构型的结构

根据拓扑学原理对团簇  $\text{Co}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{CoFe}_2\text{B}_2$  进行空间立体结构设计,并对其进行计算和优化,分别得到8种和9种构型,如图1(右上方括号内数字代表多重度,各重态优化构型分别按照能量由低到高顺序排列, I, II 分别表示团簇  $\text{Co}_2\text{FeB}_2$ 、 $\text{CoFe}_2\text{B}_2$ ). 根据图1知,团簇  $\text{Co}_2\text{FeB}_2$  构型包括三角双锥( $1^{(1)}$ 、 $4^{(1)}$ 、 $3^{(3)}$ )、四角方锥( $2^{(1)}$ )和戴帽三角锥( $3^{(1)}$ 、 $5^{(1)}$ 、 $1^{(3)}$ 、 $2^{(3)}$ );  $\text{CoFe}_2\text{B}_2$  异构体趋于多样化,构型包括三角双锥( $3^{(4)}$ )、四角锥( $2^{(2)}$ 、 $2^{(4)}$ )、平面型( $5^{(2)}$ 、 $6^{(2)}$ )和戴帽三角锥( $1^{(2)}$ 、 $3^{(2)}$ 、 $4^{(2)}$ 、 $1^{(4)}$ ),其中构型  $3^{(2)}$  和  $4^{(2)}$  互为对映异构体. 与富Co团簇  $\text{Co}_2\text{FeB}_2$  相比,富Fe团簇  $\text{CoFe}_2\text{B}_2$  存在构型较多且存在平面结构,空间结构更加复杂.

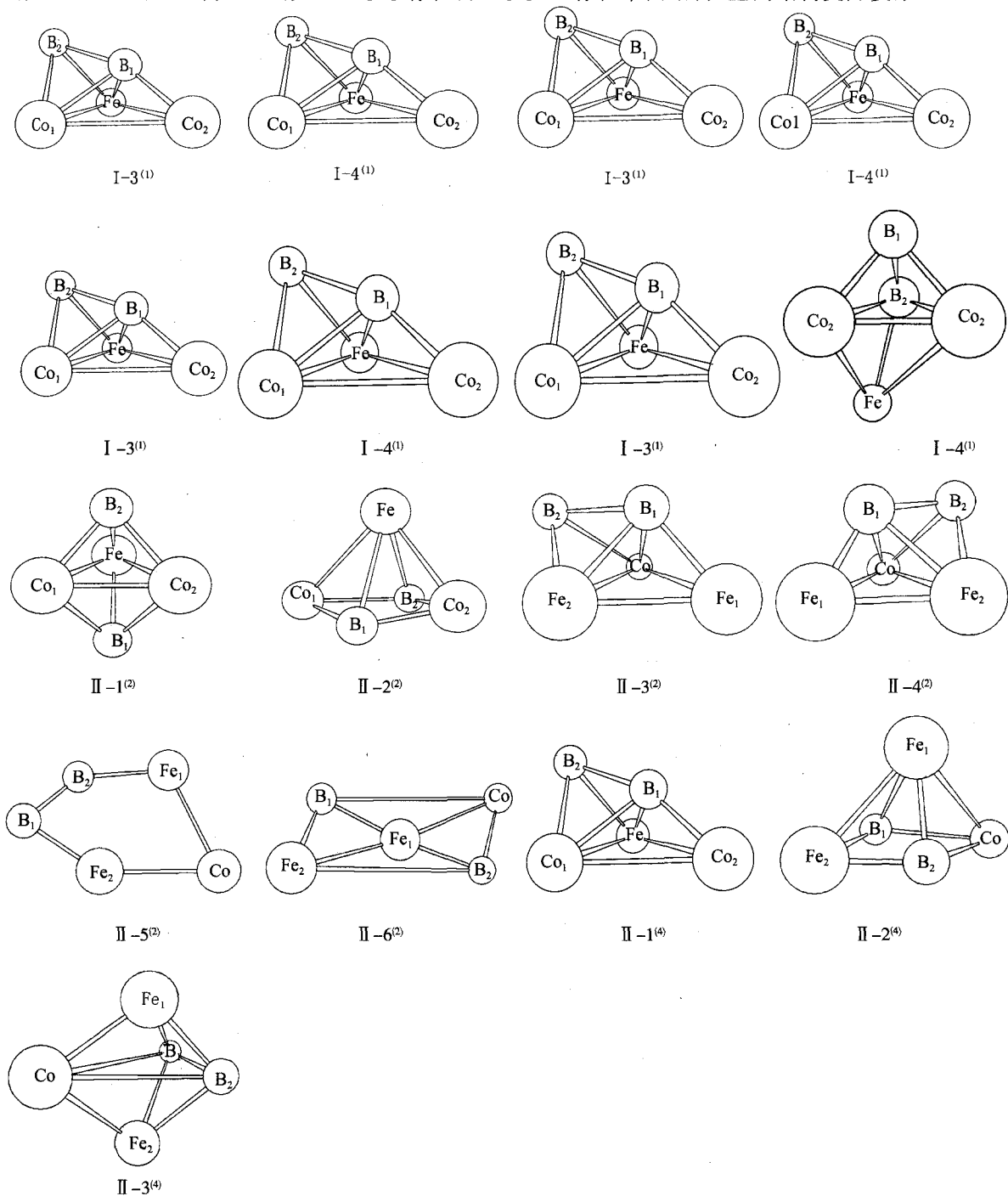


图1 团簇  $\text{Co}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{CoFe}_2\text{B}_2$  的稳定构型

## 2.2 结合能和吉布斯自由能

为通过研究团簇稳定性考察非晶合金 Co-Fe-B 稳定性,图 2、3 分别给出了两团簇各个构型的结合能  $E_{bin}$ 、吉布斯自由能变  $Gg$ ;对于团簇  $Co_2FeB_2$ :  $E_{bin} = 2E_{Co} + E_{Fe} + 2EB - E_{Co_2FeB_2}$ ,  $Gg = G_{Co_2FeB_2} - 2G_{Co} - G_{Fe} - 2G_B$ ;对于团簇  $CoFe_2B_2$ :  $E_{bin} = E_{Co} + 2E_{Fe} + 2E_B - E_{CoFe_2B_2}$ ,  $Gg = G_{CoFe_2B_2} - G_{Co} - 2G_{Fe} - 2G_B$ .

从图 2 中可以看出,团簇  $Co_2FeB_2$  中三重态构型比单重态的结合能大,构型 3<sup>(3)</sup> 到 1<sup>(1)</sup> 结合能发生较大的能量落差(1401、1125 KJ/mol),结合能变化浮动较大.与团簇  $Co_2FeB_2$  不同,团簇  $CoFe_2B_2$  各构型结合能随能量的增加变化非常缓慢,未发生较大的能量落差.整体来看,团簇  $CoFe_2B_2$  各构型结合能均大于团簇  $Co_2FeB_2$  各构型的结合能,可见富 Fe 团簇  $CoFe_2B_2$  原子间成键能力更强.

根据图 3,两种团簇各个构型在生成过程中吉布斯自由能变化量均为负值,可见构型生成反应能够进行.对团簇  $Co_2FeB_2$  各构型而言,随能量的升高,吉布斯自由能变升高;而由构型 3<sup>(3)</sup> 到 1<sup>(1)</sup> 发生较大的能量变化,三重态构型吉布斯自由能变明显小于单重态构型.对团簇  $CoFe_2B_2$  而言,随能量的升高,吉布斯自由能变升高,变化较为缓慢,特别是能量较低的构型 1<sup>(4)</sup>, 2<sup>(4)</sup>, 1<sup>(2)</sup>, 变化量几乎相同.从整体看,团簇  $CoFe_2B_2$  各构型吉布斯自由能变均小于团簇  $Co_2FeB_2$  各构型,说明富 Fe 团簇  $CoFe_2B_2$  更易生成和存在;另外,与团簇  $Co_2FeB_2$  不同,团簇  $CoFe_2B_2$  构型吉布斯自由能变得变化较为缓慢,说明生成团簇  $CoFe_2B_2$  各个构型的难易程度没有太大差别,有利于团簇整体稳定性,而生成团簇  $Co_2FeB_2$  各构型难易程度则有很大差别,不利于团簇  $Co_2FeB_2$  整体稳定性.

从结合能和吉布斯自由能两方面的研究显示,富 Fe 团簇  $CoFe_2B_2$  结合能更大、成键能力更强,且各构型结合能相近,有利于团簇  $CoFe_2B_2$  的稳定性;富 Fe 团簇  $CoFe_2B_2$  吉布斯自由能变较小(负值),更易生成,且各构型吉布斯自由能变相比富 Co 团簇  $Co_2FeB_2$  变化量小,有利于团簇  $CoFe_2B_2$  的生成,所以富 Fe 合金有更好的稳定性,这与文献[17]中“富 Co 非晶态合金热稳定性差”的结论相同.

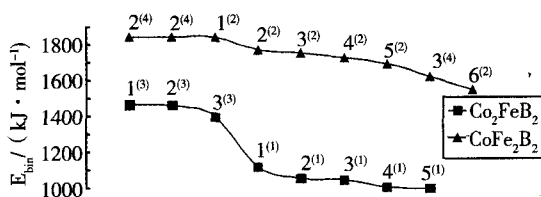


图2 团簇 $Co_2FeB_2$ ,  $CoFe_2B_2$ 各构型结合能

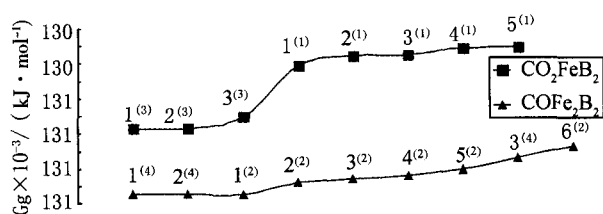


图3 团簇 $Co_2FeB_2$ ,  $CoFe_2B_2$ 各构型吉布斯自由能变

## 2.3 成键性质

### 2.3.1 各类键级

为直观分析不同原子成键对团簇稳定性的影响,表 1 列出了各团簇构型键级所占比例 P(M 指金属原子 Co 或 Fe);根据表 1,不同原子成键对团簇稳定性的贡献不同.对于团簇  $Co_2FeB_2$ ,单重态构型中金属之间键级所占比例小(M-M/%:0.69~9.40),金属与非金属键级所占比例大(M-B/%:84.68~99.31),而除构型 4<sup>(1)</sup>外,其他构型中 B-B 键级对团簇的稳定性没有贡献(0.00%);与单重态类似,三重态构型中金属之间键级所占比例小(M-M/%:0.88%~6.85%),金属与非金属键级所占比例大(M-B/%:84.68~88.34),与单重态不同之处在于 B-B 键对团簇的稳定性有一定程度的贡献,贡献比例为 8.47%~10.78%,这种贡献超过了金属之间的贡献比例(0.88%~6.85%),可见 B-B 键级对不同重态的团簇  $Co_2FeB_2$  贡献不同.对于团簇  $CoFe_2B_2$ ,与团簇  $Co_2FeB_2$  相同之处在于所有构型中金属之间键级所占比例小(M-M/%:0.00~23.82),金属与非金属键级所占比例大(M-B/%:58.54~100.00),特别是构型 2<sup>(4)</sup>的稳定性全部由 M-B 键贡献;不同之处在于除构型 2<sup>(4)</sup>外,团簇  $CoFe_2B_2$  各稳定构型中 B-B 键级对稳定性均有贡献(B-B/%:3.00~17.64).

为了解各类键级对团簇稳定性的贡献情况,本文求得各类键级的平均值所占总键级的比例并制成图 4.由图 4 知,各类键对团簇  $Co_2FeB_2$  稳定性的贡献依次为 Fe-B>Co-B>B-B>Fe-Co=Co-Co 键;其中 Co-B, Fe-B 键级比例高达 39%和 40%,B-B 键级贡献为 13%,而 Fe-Co,Co-Co 键级比例非常低,均为 4%.与团簇  $Co_2FeB_2$  类似,各类键对团簇  $CoFe_2B_2$  稳定性的贡献依次为 Fe-B>Co-B>B-B>Fe-Co>Fe-Fe 键;其中 Fe-

B、Co-B 键级比例为 38%、28%，B-B 键级贡献为 20%，Fe-Co、Fe-Fe 键级贡献分别为 9%、5%。可见 M-B 键对团簇稳定性起到主导作用，尤其是 Fe-B 键级所占比例最大。

表 1 团簇  $\text{Co}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{CoFe}_2\text{B}_2$  中各类成键键级所占比例

Configuration	The proportion of each bond order						
	PCo-Co/%	PCo-Fe/%	PM-M/%	PFe-B/%	PCo-B/%	PM-B/%	PB-B/%
1 <sup>(1)</sup>	3.46	0.00	3.46	37.63	58.90	96.53	0.00
2 <sup>(1)</sup>	0.00	8.08	8.08	25.95	65.97	91.92	0.00
3 <sup>(1)</sup>	2.78	0.00	2.78	19.55	77.67	97.22	0.00
4 <sup>(1)</sup>	4.83	4.57	9.40	37.53	47.45	84.98	5.61
5 <sup>(1)</sup>	0.69	0.00	0.69	38.49	60.82	99.31	0.00
1 <sup>(3)</sup>	0.00	6.85	6.85	25.54	59.14	84.68	8.47
2 <sup>(3)</sup>	0.00	0.88	0.88	31.33	57.01	88.34	10.78
3 <sup>(3)</sup>	0.00	1.48	1.48	28.88	58.90	87.78	10.73
Configuration	PFe-Fe/%	PCo-Fe/%	PM-M/%	PFe-B/%	PCo-B/%	PM-B/%	PB-B/%
1 <sup>(2)</sup>	0.00	5.29	5.29	54.48	32.09	86.57	8.14
2 <sup>(2)</sup>	0.00	3.16	3.16	58.50	27.64	86.14	10.70
3 <sup>(2)</sup>	5.35	3.55	8.90	59.32	26.69	86.01	5.09
4 <sup>(2)</sup>	6.00	3.98	9.98	59.82	23.55	83.37	6.65
5 <sup>(2)</sup>	2.12	21.70	23.82	58.23	0.31	58.54	17.64
6 <sup>(2)</sup>	0.00	1.29	1.29	66.24	29.47	95.71	3.00
1 <sup>(4)</sup>	4.93	2.77	7.70	57.42	25.98	83.40	8.91
2 <sup>(4)</sup>	0.00	0.00	0.00	65.17	34.83	100.00	0.00
3 <sup>(4)</sup>	0.00	19.04	19.04	66.35	0.96	67.31	13.65

团簇  $\text{Co}_2\text{FeB}_2$  中 M-B 键级比例占 79%，与其他键级比例相差非常大，对团簇  $\text{Co}_2\text{FeB}_2$  稳定性有贡献的键分布不均匀；与团簇  $\text{Co}_2\text{FeB}_2$  相比，团簇  $\text{CoFe}_2\text{B}_2$  中 M-B 键级所占比例较少(66%)，且 Co-B 键级与 B-B 键级比例相差不大(28%、20%)；另外，团簇  $\text{CoFe}_2\text{B}_2$  中 B-B、Fe-Co、Fe-Fe 键级比例(20%、9%、5%)均分别大于团簇  $\text{Co}_2\text{FeB}_2$  中 B-B、Fe-Co、Co-Co 键级比例(13%、4%、4%)。可见，两团簇中键级比例均匀化程度不同，Co 原子摩尔比增大不利于成键的均匀化；与富 Co 团簇  $\text{Co}_2\text{FeB}_2$  相比，富 Fe 团簇  $\text{CoFe}_2\text{B}_2$  中对稳定性有贡献的键分布较均匀，各类键对团簇稳定性贡献方面起到协同作用。

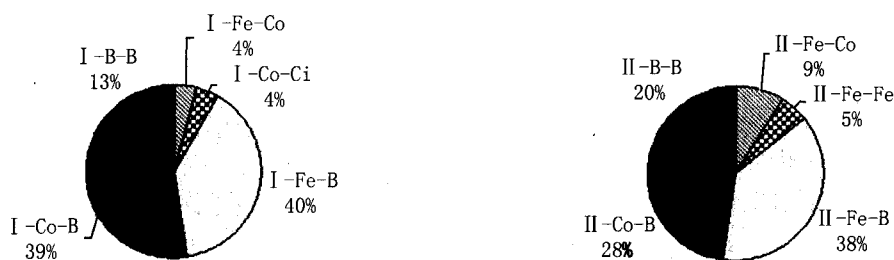


图4 团簇  $\text{Co}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{CoFe}_2\text{B}_2$  各类键级所占比例

### 2.3.2 各类键长

根据 2.3.1 的讨论，选取两团簇的 Co-Fe、M-B 及 B-B 键，分析这三类键对团簇的影响 ( $M_{(max)}$  指团簇中原子个数较多的金属原子)；图 5、6 分别画出了团簇  $\text{Co}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{CoFe}_2\text{B}_2$  各个构型各键长随能量增加的变化曲线(各构型按能量由低到高依次排列)。由图 5 知，团簇  $\text{Co}_2\text{FeB}_2$  中 Fe-Co 键与 Co-B 键随构型能量的增高变化趋势相同，键长表现为同增同减的协同作用；根据图 6 知，团簇  $\text{CoFe}_2\text{B}_2$  中 Fe-Co 键与 Fe-B 键随构型能量增高变化趋势明显相反，成键强度相互抑制，键长表现为此消彼长的协同作用；可见两种团簇的  $M_{(max)}$ -B 与 Co-Fe 键协同作用相反；团簇  $\text{Co}_2\text{FeB}_2$  中 Fe-Co 与 Co-B 成键强度同增同长的协同作用可能使团簇缺少各键之间的相互抑制作用，不利于团簇的稳定性；而  $\text{CoFe}_2\text{B}_2$  中 Fe-Co 与 Fe-B 成键强度的相互抑制作用限制了各原子的移动空间，增加团簇的稳定性，结合 2.3.1 的讨论，富 Co 团簇  $\text{Co}_2\text{FeB}_2$  中对其稳定性有贡献

的键级比例分布不均匀, B-B 键对其稳定性贡献小, 这可能是富 Fe 团簇稳定性好的原因. 综合图 5、6 来看, 除构型 1<sup>(1)</sup> 和 6<sup>(2)</sup>, 团簇  $\text{Co}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{CoFe}_2\text{B}_2$  中其他所有构型中 B-B 键长均小于双 B 原子半径之和(0.190 nm), 另外, B-B 键长随构型能量的增加变化幅度相对较小(0.161~0.190 nm), 说明 Co-Fe-B 非晶态合金中存在 B-B 近距离接触, 在非晶态 Ni-B 合金中存在 B-B 近距离接触的实验事实<sup>[18-20]</sup> 已通过团簇  $\text{Ni}_n\text{B}_2$  的理论研究得到证实<sup>[21]</sup>, 因此本文可以预测 Co-Fe-B 非晶态合金中存在 B-B 近距离接触, 希望此结论不久后得到实验验证.

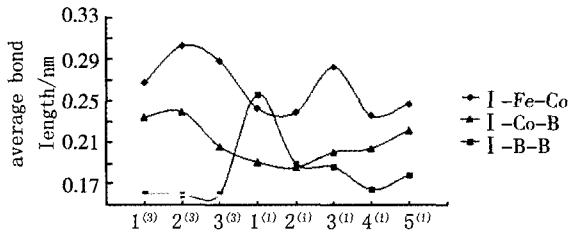


图5 团簇 $\text{Co}_2\text{FeB}_2$ 中各稳定构型的平均键长

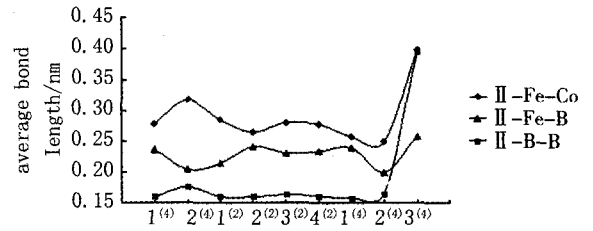


图6 团簇 $\text{CoFe}_2\text{B}_2$ 中各稳定构型的平均键长

## 2.4 电子性质

### 2.4.1 电子流动性

图 7、8 分别给出了团簇  $\text{Co}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{CoFe}_2\text{B}_2$  各个构型原子的带电量 ( $\Sigma\text{Co}$ ,  $\Sigma\text{Fe}$ ,  $\Sigma\text{B}$  分别指所有 Co, Fe, B 原子所带电荷量的代数). 根据图 7, 团簇  $\text{Co}_2\text{FeB}_2$  中单重态构型(1<sup>(1)</sup>、2<sup>(1)</sup>、3<sup>(1)</sup>、4<sup>(1)</sup>、5<sup>(1)</sup>)原子电性相同, 均为金属原子 Co, Fe 带负电, B 原子带正电, 说明 B 中电子流向 Co, Fe. 而三重态各构型原子电性则不同: 其中 1<sup>(3)</sup> 各原子电性与单重态构型相同; 2<sup>(3)</sup> 电子流向则与单重态相反, Co, Fe 中的电子流向 B 原子; 3<sup>(3)</sup> 则为 Co, B 原子流出电子, Fe 原子流入电子. 综合来看, 重态的改变对团簇的电子流动性造成很大影响, 单重态构型的电子流动性明显大于三重态构型, 单重态构型中 B 原子表现出较强的失电子性质, 增加体系电子流动性; 而三重态构型各原子带电量与单重态相比非常小, 可见团簇  $\text{Co}_2\text{FeB}_2$  电子流向单一, 以 B→Co, B→Fe 为主, 这造成了 M-B 键级占有很大比例(79%).

根据图 8, 从整体静电效应来看, 团簇  $\text{CoFe}_2\text{B}_2$  四重态各个构型中原子电性相同, 均为 Co 和 B 带正电, Fe 原子带负电, 可知四重态构型电子流向为 Co→Fe, B→Fe. 二重态构型则无明显规律: 构型 1<sup>(2)</sup> 中 Co 带负电, Fe, B 带正电, 电子流向为 Fe→Co, B→Co; 构型 2<sup>(2)</sup> 和 6<sup>(2)</sup> 中原子电性相同, 电子流向为 Fe→Co, Fe→B; 构型 3<sup>(2)</sup>、4<sup>(2)</sup> 电子流向均为 B→Fe, Co→Fe; 构型 5<sup>(2)</sup> 电子流向为 Co→B, Fe→B, 可见团簇  $\text{CoFe}_2\text{B}_2$  电子流向多样化, 电子流动方向相对更加复杂.

两种团簇比较来看, 键级比例分布的均匀程度可能是由电子流动多样性导致: 团簇  $\text{Co}_2\text{FeB}_2$  电子流向主要为 B→Co, B→Fe, 这导致了对团簇  $\text{Co}_2\text{FeB}_2$  的稳定性有贡献的键级比例分布不均匀, M-B 键级比例大; 而团簇  $\text{CoFe}_2\text{B}_2$  电子流向多样化, 故与前者相比, 其键级比例分布较均匀, 从而有较好的热稳定性; 另外, 两团簇中有等量的 B 原子, 与富 Co 团簇相比, 富 Fe 团簇  $\text{CoFe}_2\text{B}_2$  存在构型的类型更加丰富, 电子流动方向更加复杂, 非晶态性质更加明显, B 原子的引进更有利于富 Fe 合金非晶态化, 可见本文的研究结果符合 Yugo Asai 等人的研究结论<sup>[12]</sup>.

### 2.4.2 团簇各原子轨道 Mulliken 布居数

为更深入了解团簇  $\text{Co}_2\text{FeB}_2$ 、 $\text{CoFe}_2\text{B}_2$  体系中各原子之间电子的微观转移方向, 表 2 列出了  $\text{Co}_2\text{FeB}_2$ 、 $\text{CoFe}_2\text{B}_2$  各重态构型轨道布居数变化量的平均值.

由表 2, 整体来看, 团簇  $\text{Co}_2\text{FeB}_2$  和  $\text{CoFe}_2\text{B}_2$  各轨道得失电子趋势一致, 金属原子 Co, Fe 均为 3d、4p 轨道得电子, 4s 轨道失电子; B 原子 2s、2p 轨道布居数变化值较大, 2s 轨道失电子, 2p 轨道得电子; B 原子 2s 轨道变化值大于 2p 轨道, 特别是团簇  $\text{Co}_2\text{FeB}_2$  的单重态构型二者相差较大 ( $\Delta 2s: -0.715$ ;  $\Delta 2p: 0.500$ ), 说明单重态构型 B 原子的 2s 轨道有强失电子能力, 为团簇  $\text{Co}_2\text{FeB}_2$  提供电子流动能力, 这与图 7 的讨论结果“单重态构型中 B 原子表现出较强的失电子性质, 增加体系电子流动性”相符. 两团簇中金属 Co, Fe 中 3d、

4s 轨道布局数变化量均较大,但 4p 轨道较小,这说明金属与非金属成键决定于金属的 3d、4s 轨道,4p 轨道对成键贡献较小。

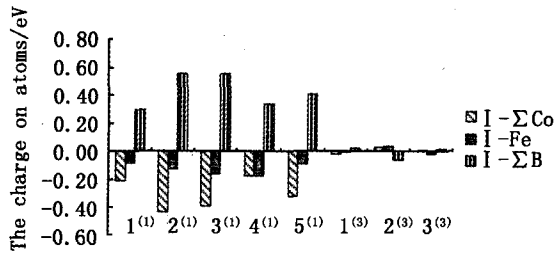


图7 团簇 $\text{Co}_2\text{FeB}_2$ 中各稳定构型的原子带电量

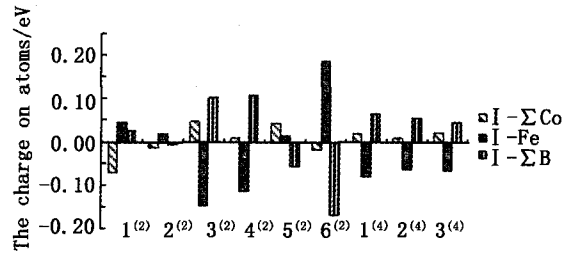


图8 团簇 $\text{CoFe}_2\text{B}_2$ 中各稳定构型的原子带电量

表 2 团簇  $\text{Co}_2\text{FeB}_2, \text{CoFe}_2\text{B}_2$  中各类原子轨道 Mulliken 布居数变化量的平均值 (eV)

Configuration	VCo( $\Delta 3d$ )	VCo( $\Delta 4s$ )	VCo( $\Delta 4p$ )	VFe( $\Delta 3d$ )	VFe( $\Delta 4s$ )	VFe( $\Delta 4p$ )	VB( $\Delta 2s$ )	VB( $\Delta 2p$ )
I <sup>(1)</sup>	1.093	-1.175	0.236	1.054	-1.120	0.262	-0.715	0.500
I <sup>(3)</sup>	0.813	-1.085	0.268	0.790	-1.062	0.269	-0.757	0.658
II <sup>(2)</sup>	0.824	-1.081	0.259	0.789	-1.033	0.327	-0.679	0.679
II <sup>(4)</sup>	0.817	-1.088	0.256	0.823	-1.116	0.328	-0.443	0.659

注: I<sup>(X)</sup>、II<sup>(X)</sup>指团簇  $\text{Co}_2\text{FeB}_2, \text{CoFe}_2\text{B}_2$  的 X 重态的构型, V 是指某重态构型轨道布居数的算数平均值

### 3 结 论

对团簇  $\text{Co}_2\text{FeB}_2, \text{CoFe}_2\text{B}_2$  可能存在的构型进行优化计算,通过探究各个优化构型的成键及电子性质来研究 Co-Fe-B 非晶态合金的性质:[1]富 Co 团簇  $\text{Co}_2\text{FeB}_2$  中 B 原子作为供电子原子向金属 Co, Fe 中流入电子,而该团簇的键级比例相差大、分布不均匀;富 Fe 团簇  $\text{CoFe}_2\text{B}_2$  各个构型电子流向多样化,键级比例分布相对均匀,其稳定性由多种键维持;[2]富 Co 团簇  $\text{Co}_2\text{FeB}_2$  中 Fe-B 与 Co-Fe 成键强度变化趋势相同,而富 Fe 团簇  $\text{CoFe}_2\text{B}_2$  中 Co-B 与 Co-Fe 成键强度此消彼长,可见贫钴团簇与富钴团簇  $\text{Co}(\text{Fe})\text{-B}$  与 Co-Fe 成键强度趋势是相反的,以上两点结论为“富 Co 非晶态合金热稳定性差”的研究提供了理论依据.[3]团簇中 B-B 键长的变化幅度较小,键长短,可能存在双 B 原子之间的近距离接触。

### 参 考 文 献

[1] Seemann K M, Freimuth F, Zhang H, et al. Origin of the Planar Hall Effect in Nanocrystalline  $\text{Co}_{60}\text{Fe}_{20}\text{B}_{20}$ [J]. Physical Review Letters, 2011, 107(8): 312-313.

[2] Stognei O V, Slyusarev V A, Kalinin Y E, et al. Change of the electrical properties of granular  $\text{CoFeB-SiO}_n$  nanocomposites after heat treatment[J]. Microelectronic Engineering, 2003, 69(24): 476-479.

[3] Zhang S G, Zhu H X, Tian J J, et al. Electromagnetic and microwave absorbing properties of  $\text{FeCoB}$  powder composites[J]. Rare Metals, 2013, 32(4): 402-407.

[4] Zhang S, Zhao Y G, Xiao X, et al. Giant electrical modulation of magnetization in  $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}/\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3(011)$  heterostructure[J]. Scientific Reports, 2014, 4(1): 313-317.

[5] Jeon M S, Chae K S, Lee D Y, et al. The dependency of tunnel magnetoresistance ratio on nanoscale thicknesses of  $\text{Co}_2\text{Fe}_6\text{B}_2$  free and pinned layers for  $\text{Co}_2\text{Fe}_6\text{B}_2/\text{MgO}$ -based perpendicular-magnetic-tunnel-junctions[J]. Nanoscale, 2015, 7(17): 8142-8148.

[6] Molina-Concha B, Zysler R D, Romero H. Anomalous Magnetization Enhancement and Frustration in the Internal Magnetic Order on  $(\text{Fe}_{0.69}\text{Co}_{0.31})\text{B}_{0.4}$  Nanoparticles[J]. Applied Sciences, 2012, 2(2): 315-326.

[7] Hindmarch A T, Kinane C J, MacKenzie M. Interface induced uniaxial magnetic anisotropy in amorphous  $\text{CoFeB}$  films on  $\text{AlGaAs}(001)$  [J]. Physical review letters, 2008, 100(11): 2339-2340.

[8] Palusker P V, Lavrijsen R, Sicot M, et al. Correlation between magnetism and spin-dependent transport in  $\text{CoFeB}$  alloys[J]. Physical review letters, 2009, 102(1): 6602.

- [9] Ikeda S, Miura K, Yamamoto H, et al. A perpendicular-anisotropy CoFeB-MgO magnetic tunnel junction[J]. *Nature materials*, 2010, 9(9):721-724.
- [10] Dadvand D, Jarjoura G, Kipouros G J. Preparation and characterization of Co-Fe-B thin films produced by electroless deposition[J]. *Journal Of Materials Science-Materials In Electronics*, 2008, 19(1):51-59.
- [11] Wang H, Kou X, Wang S, et al. Structures, magnetic properties and thermal stability of CoFeB/MgO films[J]. *Physics Procedia*, 2011, 18(1):267-273.
- [12] Asai Y, Ohtake M, Kawai T, et al. Effects of Film Composition and Substrate Orientation on the Structure and the Magnetic Properties of Fe-Co-B Alloy Films Formed on MgO Single-crystal Substrates[J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2013, 63(3):733-738.
- [13] Belén M C, Zysler R D, Romero H. Anomalous Magnetization Enhancement and Frustration in the Internal Magnetic Order on  $(\text{Fe}_{0.69}\text{Co}_{0.31})\text{B}_{0.4}$  Nanoparticles[J]. *Applied Sciences*, 2012, 2(4):315-326.
- [14] BECK A. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(7):5648-5652.
- [15] Hay P J, Wadt W R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1985, 82(1):270-283.
- [16] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09, Revision C. 01[CP]. Wallingford CT:Gaussian, Inc., 2010.
- [17] Babu D A, Majumdar B, Sarkar R, et al. Nanocrystallization of amorphous  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$  alloys and their soft magnetic properties[J]. *Journal of Materials Research*, 2011, 26(16):2065-2071.
- [18] Ishmaev S N, Isakov S L, Sadikov I P, et al. Direct evidence for B-B contact in Amorphous Ni<sub>2</sub>B from high-resolution neutron diffraction[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1987, 94(94):11-21.
- [19] Gardner P P, Cowlam N, Davies H A. measurements of metallic glass structures under conditions of high spatial resolution[J]. *Journal of Physics F Metal Physics*, 1985, 15(4):769-778.
- [20] Brátkovsky A M, Smirnov A V. X-ray absorption fine structure of the model Amorphous and crystalline Ni<sub>2</sub>B alloy[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1993, 156(9):137-140.
- [21] 方志刚,沈百荣,陆靖,等. Ni-B非晶态合金中电子转移问题的DFT研究[J]. *化学学报*, 1999, 57: 894-900.

## DFT Study of Bonding and Electronic Property in Co-Fe-B Amorphous Alloy

ZHANG Chenggang, FANG Zhigang, ZHAO Zhenning, HAN Jianming,  
LIU Jipeng, XU Shihao, LIU Qi

(School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

**Abstract:** Possible configurations of cluster  $\text{Co}_2\text{FeB}_2$  and  $\text{CoFe}_2\text{B}_2$  were Calculated and optimized with the Density Functional Theory (DFT) method, in order to study the Bonding and Electronic Property in Amorphous Co-Fe-B Alloy. The results showed that the flow of electronics is from atom B to atom Co and Fe in high Co Cluster  $\text{Co}_2\text{FeB}_2$ , unlike cluster  $\text{Co}_2\text{FeB}_2$ , the flow of electron in high Fe cluster  $\text{CoFe}_2\text{B}_2$  is more complex. It makes a more uniform distribution of bonding among all atoms and various kinds of bonding were generated for the stability of cluster  $\text{CoFe}_2\text{B}_2$ ; Further more, M-B bonding has biggest contribution to Amorphous Alloy and synergistic effects of  $M_{(max)}$ -B and Co-Fe bonding are inverse in different Cluster; the variation trend of Co-B and Co-Fe Bonding strength have same tendency in Co-rich cluster  $\text{Co}_2\text{FeB}_2$ , in contrast, the tendency of Fe-B and Co-Fe is inverse in Fe-rich cluster  $\text{CoFe}_2\text{B}_2$ , those maybe the reason that the thermal stability is weak for Co-rich Alloy. In addition, atom B made the structure, bonding and flow of electron of low Co cluster more complex and made it easier to generate amorphous alloy. B-B close contact can be found in amorphous Co-Fe-B alloy system, we hope the conclusion could be verified by experimental result soon.

**Keywords:** amorphous Co-Fe-B alloy; local structure, bonding property; electronic property; stability; density functional theory(DFT)