

国家自然科学基金

# 铁磁性及 Hubbard $U$ 值对黄铜矿密度泛函理论计算的影响

李玉琼<sup>1</sup>, 简胜<sup>2</sup>, 陈建华<sup>1</sup>

1. 广西大学 资源环境与材料学院, 广西 南宁 530004;

2. 昆明冶金研究院有限公司, 云南 昆明 650031

中图分类号: TD91 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)01-0032-05

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.01.003

**摘要** 黄铜矿具有反铁磁性, 在密度泛函理论(DFT)计算过程中, 磁性设置对计算的准确性非常重要, 另外 Hubbard  $U$  值对具有电子强关联性的 Fe 3d 轨道的修正对获得正确的电子结构也至关重要。研究了铁磁性、反铁磁性和 Hubbard  $U$  值修正对黄铜矿密度泛函理论计算结果的影响。结果表明, 没有设置  $U$  值修正会导致晶格常数偏离实验值较远, 只有在反铁磁性和 2.0 eV 的  $U$  值同时设置条件下, 黄铜矿的晶格参数与带隙值才非常接近实验值。无任何磁性设置时, 表面结构弛豫变化较大, 并且捕收剂乙基硫氨酯(Z-200)不能吸附; 铁磁性设置对 Cu 的结构弛豫影响大于 Fe 的结构弛豫, 反铁磁性设置对这两种金属元素的弛豫影响相同, 都使其在表面上与 S 成键后呈近似平面的结构; 另外, Z-200 在铁磁性表面的吸附弱于在反铁磁性表面的吸附。研究表明反铁磁性设置和 Hubbard  $U$  修正对黄铜矿的密度泛函理论计算非常重要, 该研究为黄铜矿的密度泛函理论计算提供了参考。

**关键词** 黄铜矿; 密度泛函理论计算; 反铁磁性; Hubbard  $U$  值

## 引言

黄铜矿是一种具有反铁磁性的半导体硫化矿物<sup>[1-4]</sup>, 带隙约为 0.5 eV<sup>[5-6]</sup>。针对黄铜矿电子结构和晶体结构的密度泛函理论研究(DFT)已有较多<sup>[7-9]</sup>, 设置计算参数时, 重点需要考虑 Hubbard  $U$  值和反铁磁性设置, 但很多研究忽略了这些参数, 或者仅设置其中一种参数, 造成计算的不准确性, 如 Conejeros 等人<sup>[4]</sup>通过对黄铜矿设置铁磁性、反铁磁性, 发现采用非常耗费计算时间的 B3LYP 杂化泛函时, 铁磁性条件下获得的带隙为 0.2 eV(低于实验值), 而反铁磁条件下带隙值为 1.32 eV, 远远高于实验值, 在采用 PBE 泛函同时添加 Hubbard  $U$  值后, 在铁磁性条件下获得了具有金属性质的黄铜矿结构, 反铁磁性条件下获得了具有半导体性质的结构, 带隙为 0.61 eV, 略微偏离实验值。纯密度泛函理论方法经常会低估带隙值<sup>[10]</sup>, 如 Oliveira 等人计算得到黄铜矿的带隙仅为 0.1 eV<sup>[11]</sup>, 有的研究甚至

使黄铜矿从半导体变成金属导体<sup>[12-14]</sup>。金属的  $d$  和  $f$  轨道电子之间具有较强的关联相互作用, 通过对  $d$  或  $f$  轨道增加一定的 Hubbard  $U$ <sup>[15-18]</sup>(即 DFT+ $U$  方法)值可以修正这种偏差, 获得接近实验值的带隙。

本文考察了磁性设置和 Hubbard  $U$  值修正对黄铜矿晶体结构、电子结构、表面结构及药剂吸附的影响, 为黄铜矿的密度泛函理论计算, 包括晶体结构、电子性质、磁性以及药剂吸附的计算提供参考。

## 1 计算方法

黄铜矿(化学式  $\text{CuFeS}_2$ )晶体中的 3 种元素均为四配位的四面体构型, 如图 1 所示。计算采用 GGA-PW91 交换相关泛函和超软赝势, 平面波截断能为 400 eV<sup>[19]</sup>, 结构优化的收敛标准为: 能量收敛标准为  $2.0 \times 10^{-5}$  eV/atom, 原子位移的收敛标准为 0.002 Å(1 Å=0.1 nm), 原子间作用力的收敛标准为 0.05 eV/Å, 晶体内应力收敛标准为 0.1 GPa; 自洽迭代(SCF)收敛

收稿日期: 2023-01-14

基金项目: 国家自然科学基金(51974094); 云南省基础研究专项-重点项目(202201AS070054); 云南省重大科技专项计划-新材料专项(202202AB080012)

作者简介: 李玉琼(1982—), 女, 广西桂林人, 教授, 主要从事矿物浮选研究, E-mail: yql@gxu.edu.cn。

通信作者: 陈建华(1971—), 男, 四川西昌人, 教授, 主要从事矿物综合利用研究, E-mail: jhchen@gxu.edu.cn。

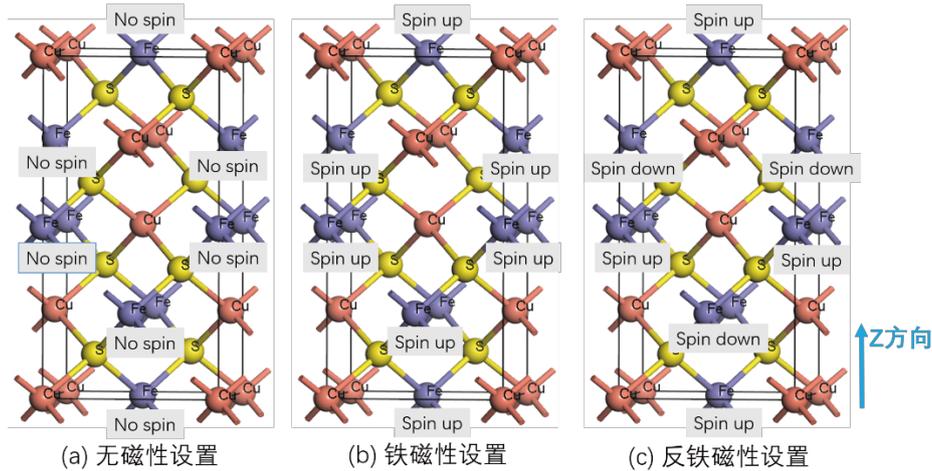


图 1 黄铜矿晶体模型及磁性设置方式  
Fig. 1 Crystal model of chalcopyrite and magnetic setting scheme

精度为  $2.0 \times 10^{-6}$  eV/atom。

Fe 原子设置三种自旋方式: (1) 无自旋, 即为无磁性结构; (2) 沿着  $z$  方向 (即  $c$  轴) 将所有铁原子都设置成自旋向上的高自旋构型, 即为铁磁性; (3) 沿着  $z$  方向使不同层的 Fe 原子的自旋方向相反, 自旋向上和自旋向下的原子数目相等, 即为反铁磁性。此外, Hubbard  $U$  值<sup>[15-18]</sup> 用来修正具有强相关电子性的 Fe 3d 和 Cu 3d 态, 经过测试确定 2 eV 的  $U$  值<sup>[19]</sup>。

## 2 计算结果

### 2.1 计算参数设置对体系总能和晶格常数的影响

计算了不同磁性及 Hubbard  $U$  值修正设置条件下黄铜矿晶体的总能, 如表 1 所示。未加  $U$  值修正时, 无磁性、铁磁性、反铁磁性的能量相近且反铁磁性的能量略低; 加上 2.0 eV 的  $U$  值到金属的 3d 轨道后, 体系的总能是升高的, 此时反铁磁性获得的体系能量明显低于铁磁性, 这说明反铁磁性计算所获得的体系比铁磁性计算获得的体系更为稳定。

表 2 不同计算条件获得的晶格常数

Table 2 Lattice parameters of chalcopyrite under different calculation conditions

计算方法	$a$	$b$	$c$
无自旋	5.109 4(-3.4%)	5.109 4(-3.4%)	10.142 1(-2.7%)
铁磁性	5.110 1(-3.4%)	5.110 1(-3.4%)	10.141 6(-2.7%)
反铁磁性	5.109 9(-3.4%)	5.109 9(-3.4%)	10.153 9(-2.6%)
铁磁性+2.0 eV	5.250 6(-0.7%)	5.250 6(-0.7%)	10.619 8(+1.9%)
反铁磁性+2.0 eV	5.292 7(+0.05%)	5.292 7(+0.05%)	10.387 5(-0.3%)
实验值 <sup>[20]</sup>	5.290	5.290	10.421 7

以上结果表明,  $U$  值设置对晶格常数计算影响较大, 在计算黄铜矿的时候, 除了考虑反铁磁性, 还要考虑在金属的 3d 轨道上加上一一定的  $U$  值。

表 1 不同计算条件获得的晶体总能

Table 1 Crystal energy under different calculation conditions

计算方法	总能/eV
无磁性	-11 613.581 9
铁磁性	-11 613.582 1
反铁磁性	-11 613.583 4
铁磁性+2.0 eV	-11 607.166 6
反铁磁性+2.0 eV	-11 608.543 7

还比较了不同计算条件下晶体的晶格常数, 如表 2 所示, 表中括号内的数字为计算值与实验值的差值百分比 (即计算值与实验值的差值除以实验值)。可以看出, 没有加 Hubbard  $U$  值所获得的晶格常数偏离实验值较大, 晶格常数  $a$ 、 $b$ 、 $c$  边的差值大于 2.5%, 并且此时的带隙值都为 0, 说明此时的黄铜矿为导体。增加 2.0 eV 的  $U$  值后, 计算获得的晶格常数与实验值的差异大大减小, 特别是反铁磁性非常接近实验值, 此时的误差仅在 0.3% 以内。因此 2.0 eV 的  $U$  值对于黄铜矿的计算是合适的。

### 2.2 磁性和 $U$ 值对电子能带结构的影响

能带结构计算显示在图 2 中, 并在表 3 中列出了带隙值。图中纵坐标为能量, 横坐标的字母为 K 点,

即倒格空间的高对称点。由图 2 和表 3 可知,在未加  $U$  值时,无论是否加上铁磁性还是反铁磁性,黄铜矿的带隙都为 0 eV (图 2a-2c),即黄铜矿具有导体性质,并且此时黄铜矿的自旋向上和自旋向下完全重合,即黄铜矿没有磁性。在增加 2.0 eV 的  $U$  值后,铁磁性黄铜矿的自旋向上和自旋向下不重合,说明黄铜矿具有

磁性,此时的带隙值也为 0 eV;反铁磁性黄铜矿的自旋向上与自旋向下重合,此时的带隙值为 0.53 eV,非常接近实验值的 0.5 eV。这说明在铁磁性条件下即使加上一定的  $U$  值,黄铜矿的能带结构也不准确,只有反铁磁性条件下,并且需加上一定的  $U$  值(2.0 eV),才能获得较准确的黄铜矿能带结构。

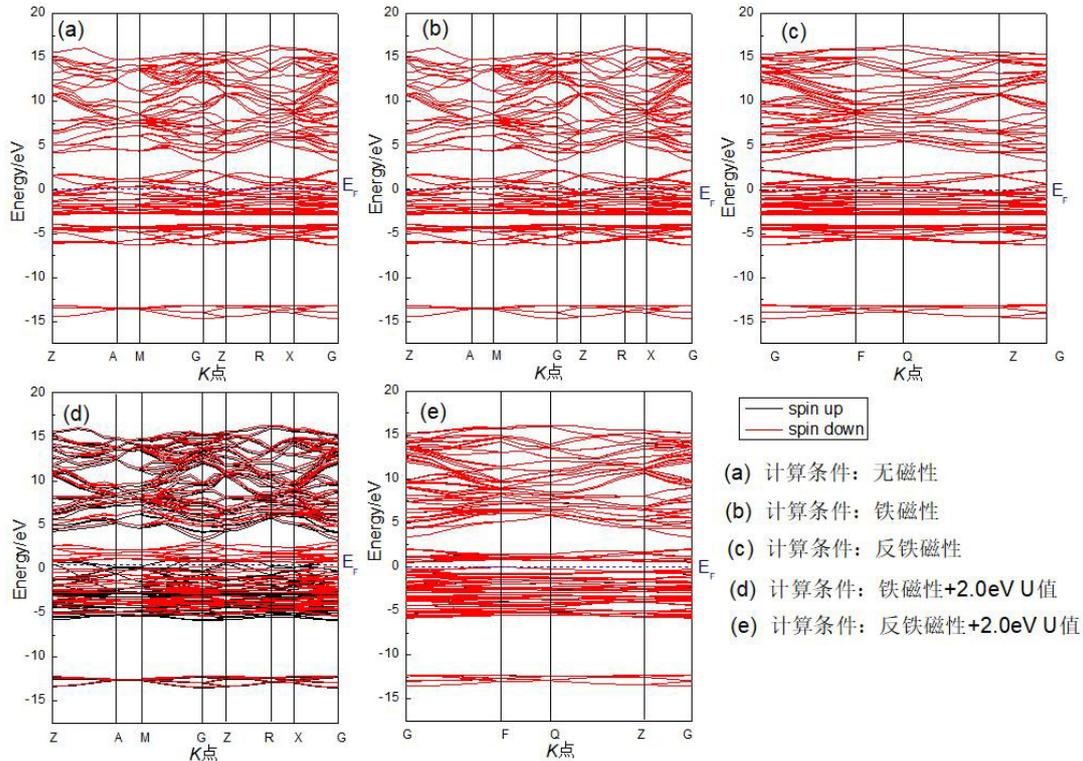


图 2 磁性及  $U$  值设置对黄铜矿能带结构的影响(Fermi 能级 ( $E_F$ ) 设置在能量零点处)

Fig. 2 Effects of magnetism and  $U$  value settings on chalcopyrite band structure. The Fermi level ( $E_F$ ) is set at the zero of the energy

表 3 不同计算条件获得的带隙

Table 3 Band gap of chalcopyrite under different calculation conditions

计算方法	带隙 /eV
无自旋	0
铁磁性	0
反铁磁性	0
铁磁性+2.0 eV	0
反铁磁性+2.0 eV	0.53
实验值 <sup>[5-6]</sup>	约 0.5

### 2.3 磁性设置对表面结构和药剂吸附的影响

为了进一步考察计算方法设置对黄铜矿计算的影响,研究了磁性设置对表面结构及捕收剂乙基硫氨酯(Z-200)吸附的影响,结果如图 3 和图 4 所示。由优化过的体相切出原始的(112)表面模型,此表面因 Cu-S 和 Fe-S 键断裂,暴露出三配位的 Cu、Fe 原子。计算过程中,在不同的磁性条件下经过结构优化后获得了

不同的表面结构,计算时的  $U$  值设置为 2.0 eV,平面波截断能为 400 eV,其他条件与体相计算一致。黄铜矿(112)表面上,无磁性时,表面 Cu 原子向晶体内部大幅弛豫,表面结构变化程度明显高于铁磁性和反铁磁性。铁磁性时,Cu 原子向晶体内部弛豫的程度大于 Fe 原子,Cu 与其配位的 3 个 S 原子键合后近似呈平面结构。反铁磁性时,Cu 和 Fe 都向晶体内部弛豫且弛豫程度相近,使 Cu 和 Fe 与 S 成键后都近似呈平面结构。

根据我们之前的研究,发现 Cu 为是最稳定的吸附位,因此本研究仅考虑 Cu 位的吸附<sup>[21]</sup>。吸附过程中,将捕收剂硫氨酯分子(Z-200)放置在表面,之后进行结构优化,系统自行寻找能量最低点,获得的最终优化构型如图 4 所示。Z-200 在没有磁性的表面吸附时,吸附距离为 3.201 Å,这个距离远远大于 Cu 和 S 的原子半径之和 2.32 Å(Cu 和 S 原子半径分别为 1.28 Å 和 1.04 Å),说明 Z-200 不能吸附在无磁性表面 Cu 上。在铁磁性表面上,Cu-S 距离为 2.443 Å,此时的距离也

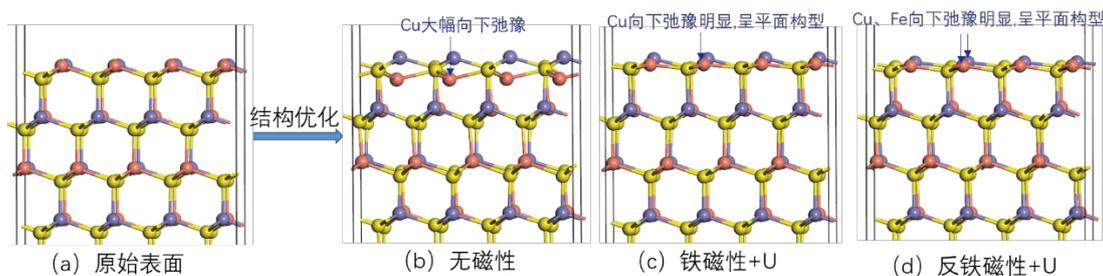


图 3 磁性设置对表面结构的影响

Fig. 3 Effect of magnetism on the surface structure of chalcopyrite

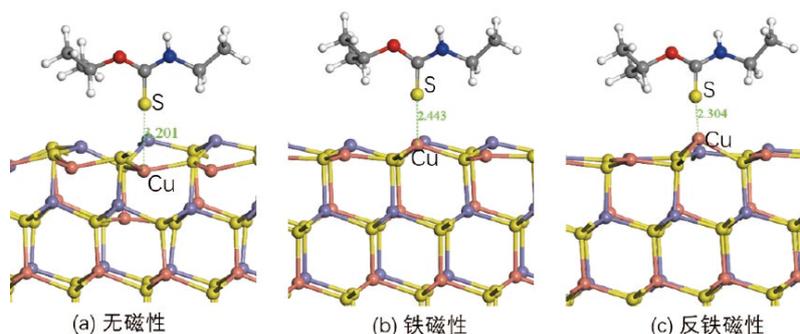


图 4 磁性设置对 Z-200 吸附的影响

Fig. 4 Effect of magnetism on the adsorption of Z-200 on the surface of chalcopyrite

大于原子半径之和,但它们之间有一定的相互作用,计算了其键级为 0.34(表 4),说明他们之间有一定的共价作用,但 Z-200 的吸附较弱。在反铁磁性表面吸附时,Cu 被明显地向上拉起,此时铜由吸附前的近平面结构恢复为四面体结构;Cu-S 距离为 2.304 Å,小于原子半径之和,键级为 0.49,这说明 Cu 与 S 之间发生了较强的共价作用,Z-200 的吸附较强。

表 4 Z-200 中的 S 与 Cu 成键情况

Table 4 Bonding of S to Cu in Z-200

计算方法	Cu-S	
	键长/Å	键级
无磁性	3.201	—
铁磁性	2.443	0.34
反铁磁性	2.304	0.49

从上可以看出,无磁性和铁磁性表面会造成捕收剂 Z-200 不吸附或者吸附非常弱,只有反铁磁性表面可以较稳定吸附 Z-200,再一次证实了反铁磁对药剂吸附的重要性。

### 3 结论

研究了铁磁性、反铁磁性和 Hubbard  $U$  值修正对黄铜矿晶体密度泛函理论计算的影响,结果表明,反铁磁性及  $U$  值修正设置会影响到晶格参数、带隙及药剂吸附,这些参数的设置对黄铜矿的计算缺一不可,否则会导致计算的不准确性。

(1) 反铁磁性获得的晶体总能比铁磁性获得晶体总能更低,体系更稳定。

(2) 反铁磁性条件下,只有加上一定的  $U$  值(2.0 eV),才能获得较准确的黄铜矿能带结构。

(3) 无磁性计算时,黄铜矿表面结构弛豫明显,铁磁性设置对表面 Cu 结构弛豫的影响大于 Fe 结构弛豫,反铁磁性设置对这两种金属元素的弛豫影响相近,都使其在表面上呈现近似平面结构。

(4) 硫氨酯捕收剂 Z-200 分子在无磁性的黄铜矿表面不吸附,在铁磁性表面吸附较弱,在反铁磁性表面吸附远强于铁磁性表面。

### 参考文献:

- [1] DONNAY G, CORLISS L M, DONNAY J D H, et al. Symmetry of magnetic structures: magnetic structure of chalcopyrite[J]. Physical Review, 1958, 112(6): 1917–1923.
- [2] RAIS A, GISMELSED A M, AL-RWWAS A D. Magnetic properties of natural chalcopyrite at low temperature[J]. Materials Letters, 2000, 46(6): 349–353.
- [3] LEVINSKÝ P, HEJTMANEK J, KNÍŽEK K, et al. Nanograined n- and p-type chalcopyrite CuFeS<sub>2</sub> prepared by mechanochemical synthesis and sintered by SPS[J]. Acta Physica Polonica A, 2020, 137(5): 904–907.
- [4] CONEJEROS S, ALEMANY P, LLUNELL M, et al. Electronic Structure and Magnetic Properties of CuFeS<sub>2</sub>[J]. Inorganic Chemistry, 2015, 54(10): 4840–4849.
- [5] COODMAN C H L, DOUGLAS R W. New semiconducting compounds of diamond type structure[J]. Physica, 1954, 20(7-12): 1107–1109.
- [6] AUSTIN I G, GOODMAN C H L, PENGELLY A E. New semiconductors with the chalcopyrite structure[J]. Journal of the

- Electrochemical Society, 1956, 103(11): 609–610.
- [ 7 ] LYUBUTIN I S, LIN C R, STARCHIKOV S S. Synthesis, structural and magnetic properties of self-organized single-crystalline nanobricks of chalcopyrite  $\text{CuFeS}_2$ , *Acta Materialia*, 201361(11): 3956–3962.
- [ 8 ] TAKAKI H, KOBAYASHI K, SHIMONO M, et al. Thermoelectric properties of a magnetic semiconductor[J]. *Materials Today Physics*, 2017, 3: 85–92.
- [ 9 ] KHALEDIALIDUSTI R, MISHRA A K, BARNOUSH A. Temperature-dependent properties of magnetic  $\text{CuFeS}_2$  from first-principles calculations: Structure, mechanics, and thermodynamics [J]. *AIP Advances*, 2019, 9: 065021-1—065021-11.
- [ 10 ] R. M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* Cambridge[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.
- [ 11 ] OLIVEIRA C, DUARTE H A. Disulphide and metal sulphide formation on the reconstructed (001) surface of chalcopyrite: A DFT study[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 257: 1319–1324.
- [ 12 ] ZHOU M, GAO X, CHENG Y. Structural, electronic, and elastic properties of  $\text{CuFeS}_2$ : First-principles study[J]. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2015, 118: 1145–1152.
- [ 13 ] EDELBRO R, SANDSTRÖM Å, PAUL J. Full potential calculations on the electron bandstructures of sphalerite, Pyrite and Chalcopyrite[J]. *Applied Surface Science*, 2003, 206(1/2/3/4): 300–313.
- [ 14 ] KLEKOVKINA V V, GAINOV R R, VAGIZOV F G, et al. Oxidation and magnetic states of chalcopyrite  $\text{CuFeS}_2$ : A first principles calculation[J]. *Optics and Spectroscopy*, 2014, 116(6): 885–888.
- [ 15 ] ANISIMOV V I, ZAAANEN J, ANDERSEN K. Band theory and Mott insulators: Hubbard  $U$  instead of Stoner  $I$ [J]. *Physical Review B*, 1991, 44(3): 943–954.
- [ 16 ] ANISIMOV V I, SOLOVYEV I V, KOROTIN M A, et al. Density-functional theory and NiO photoemission spectra. *Physical Review B*, 1993, 48(23): 16929–16934.
- [ 17 ] LIECHTENSTEIN A I, ANISIMOV V I, ZAAANEN J. Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators[J]. *Physical Review B*, 1995, 52(8): 5467–5470.
- [ 18 ] ANISIMOV V I, ARYASETIWANZ F, LICHTENSTEIN A I. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+ $U$  method[J]. *Journal of Physics: Condensed matter*, 1997, 9: 767–808.
- [ 19 ] LI Y Q, LIU Y C, CHEN J H, et al. Comparison study of crystal and electronic structures for chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ) and pyrite ( $\text{FeS}_2$ )[J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2021, 57(1): 100–111.
- [ 20 ] KNIGHT K S, MARSHALL W G, ZOCHOWSKI S W. The low-temperature and high-pressure thermoplastic and structural properties of chalcopyrite  $\text{CuFeS}_2$ [J]. *The Canadian Mineralogist*, 2011, 49: 1015–1034.
- [ 21 ] Effects of surface spatial structures and electronic properties of chalcopyrite and pyrite on Z-200 selectivity [J]. *Minerals Engineering*, 2021, 163: 106803-1—106803-8.

## Influence of magnetic Setting and $U$ Value Correction on the Functional Theory Calculation of Chalcopyrite

LI Yuqiong<sup>1</sup>, JIAN Sheng<sup>2</sup>, CHEN jianhua<sup>1</sup>

1. School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China;  
2. Kunming Metallurgical Research Institute Co Ltd, Kunming 650031, Yunnan, China

**Abstract:** Chalcopyrite has antiferromagnetic properties, and the magnetic setting is very important for the accuracy of the calculation when using density functional theory (DFT) method. In addition, the correction of the Hubbard  $U$  value for the Fe 3d orbital with strong electron correlation is also very important for the correct electronic structure. The effects of ferromagnetism, antiferromagnetism and Hubbard  $U$  correction on the density functional theory of chalcopyrite were studied. The results showed that the lattice constant deviated far from the experimental value when the  $U$  value was not used, and the lattice parameters and band gap of chalcopyrite were very close to the experimental value only when the  $U$  value of 2.0 eV and antiferromagnetism were set simultaneously. Without magnetic setting, the surface structure relaxation was large, and ethyl thiocarbamate (Z-200) could not adsorb on the surface. The effect of ferromagnetic setting on the structural relaxation of Cu atoms was greater than that of Fe atoms, and the effect of antiferromagnetic setting on the relaxation of these two metal elements was the same, both of which were approximate plane structures after bonding with S. In addition, the adsorption of Z-200 on the ferromagnetic surface was weaker than that on the antiferromagnetic surface. The results show that the antiferromagnetic setting and Hubbard  $U$  correction are very important for density functional theory calculation of chalcopyrite. This study provides a reference for density functional theory calculation of chalcopyrite.

**Keywords:** chalcopyrite; density functional theory calculations; antiferromagnetism; Hubbard  $U$  value

引用格式: 李玉琼, 简胜, 陈建华. 铁磁性及 Hubbard  $U$  值对黄铜矿密度泛函理论计算的影响[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(1): 32–36.

LI Yuqiong, JIAN Sheng, CHEN jianhua. Influence of magnetic setting and  $U$  value correction on the functional theory calculation of chalcopyrite[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2023, 43(1): 32–36.