

Ca-Co(Zn) 共掺杂对 M 型锶铁氧体性能影响的第一性原理计算研究*

李昕语¹⁾ 侯育花^{1)†} 陈璇¹⁾ 黄有林¹⁾ 李伟¹⁾ 陶小马²⁾

1) (南昌航空大学材料科学与工程学院, 南昌 330063)

2) (广西大学物理科学与工程技术学院, 南宁 530004)

(2024 年 11 月 22 日收到; 2025 年 1 月 15 日收到修改稿)

六角晶系磁铅石型 (M 型) 锶铁氧体因其独特的磁性、介电性能和热稳定性, 在永磁材料领域备受关注. 但相比于稀土永磁 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 材料来说, M 型锶铁氧体 ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) 永磁材料的综合磁性能较低, 这极大地限制了其使用范围. 本文基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 结合广义梯度近似 (GGA+ U), 系统研究了 Ca-Co(Zn) 共掺杂对 M 型锶铁氧体的电子结构、力学性能、导电性和磁性能的影响. 计算结果表明, Ca-Co(Zn) 共掺杂 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 铁氧体均具有良好的结构稳定性和力学性能. Ca-Zn 共掺杂可以使体系导电性增强, 这是因为二价 Zn 离子取代了 $4f_1$ 晶位的三价 Fe 离子. 同时, Ca-Co(Zn) 共掺杂使体系的总磁矩增大, 磁晶各向异性性能下降, 但相比于 Co 和 Zn 单掺杂体系, 磁晶各向异性性能有所改善. 这表明, Ca-Co(Zn) 共掺杂能够有效地提高 M 型锶铁氧体的磁性能, 并具备节约成本和环保的优点.

关键词: M 型锶铁氧体, 第一性原理计算, 掺杂, 磁性能

PACS: 75.50.-y, 71.15.-m, 31.15.-p, 75.50.Pp

DOI: 10.7498/aps.74.20241626

CSTR: 32037.14.aps.74.20241626

1 引言

随着新能源汽车和人工智能的发展, 人们对高性能永磁体的需求日益升高^[1]. 六角晶系磁铅石型 (M 型) 锶铁氧体 ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) 作为一种具有较高饱和磁化强度、高居里温度 (743 K)^[2]、高磁晶各向异性^[3]、良好的介电性能^[4,5]、优异的化学稳定性、低成本的永磁材料, 被广泛应用于汽车电机、电子通信、磁性存储、电子设备、吸波、风力发电、生物医疗^[6-10]等领域. 但相比于第三代稀土永磁 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 材料来说, 锶铁氧体永磁材料的综合磁性能较低, 这极大地限制了其使用范围.

为了提升 M 型锶铁氧体的性能, 研究者们主

要通过离子掺杂以及改善制备工艺和加工技术来增强其磁性能. 然而, 由于 M 型铁氧体的制备工艺和加工技术已经非常成熟, 因此仅依赖这种方法继续提高磁性能的难度较大. $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 铁氧体的高磁晶各向异性来源于其高度各向异性的晶体结构, 其中铁离子占据五种不同的晶格位点, 这表明用其他元素取代铁离子将会对其电子结构和磁性能产生显著的影响. 当前, 研究者们通过采用离子半径相近的离子进行单掺杂或组合掺杂, 例如 Al^[11], Cr^[12], Cu^[13], Er-Ni^[14], Co-Ti^[15], Nd-Co^[16]等, 以替代 Sr^{2+} 或 Fe^{3+} , 从而改善 M 型 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 铁氧体的性能, 使该材料能够适用于不同的应用. Nguyen 等^[17] 制备了六角晶系 $\text{SrFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0-1$) 样品, 研究发现随着 Co^{2+} 含量的增加, Co^{2+} 掺杂体

* 南昌航空大学研究生创新基金 (批准号: YC2023-002) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hyhhy1@163.com

系的饱和磁化强度逐渐增加, 而矫顽力先增加后降低. 此外, Co^{2+} 掺杂还有助于改善 M 型锶铁氧体的微波吸收性能. 研究表明, Zn^{2+} 作为非磁性离子, 通常取代 M 型锶铁氧体 $4f_1$ 晶位处的 Fe 离子, 可以有效地提高锶铁氧体的饱和磁化强度和居里温度, 并且改善其导电性, 但 Zn 掺杂 M 型锶铁氧体会使体系的矫顽力大大降低 [18–20]. 大量实验研究发现, 虽然 Ca 掺杂对饱和磁化强度的影响不大, 但 Ca^{2+} 取代 Sr^{2+} 却可以有效地增强 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 铁氧体 $12k$ 和 $2b$ 晶位处 Fe^{3+} 的晶体场, 使 Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+} 之间的交换作用增加, 从而提高了体系的矫顽力 [21–23]. 同时 Ca 元素相比 Sr 元素具有成本低、储量更丰富和环境友好等特点, 是改善 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 铁氧体磁性能的最佳元素之一.

大量的实验研究表明, 元素共掺杂可以弥补单元素掺杂的不足. 然而, 大部分研究仅集中于微观结构表征和性能测试, 缺乏对内在机理的深入探究. 本文通过第一性原理计算方法系统研究 Ca-Co (Zn) 共掺杂对 M 型 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 铁氧体的电子结构、导电性和磁性能的影响, 并结合分波态密度、原子磁矩及磁晶各向异性等计算结果阐明了共掺杂元素对体系性能的影响机制.

2 计算方法和模型

2.1 计算方法

本文采用基于密度泛函理论框架下的投影缀加波法 (PAW) 进行计算, 计算软件包为 VASP [24]. 交换关联泛函选取广义梯度近似 (GGA) 条件下

的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函 [25,26]. 截断能为 500 eV, 以 Monkhorst-Pack 方法产生 K 点密度为 $5 \times 5 \times 2$ 的布里渊区网格 [27]. 由于 Fe 和 Co 是过渡族金属元素, 其 3d 轨道电子之间存在较强的库仑相互作用, 因此在计算中考虑了 Hubbard 参数 U [28,29], 以修正其强相关效应. Fe 和 Co 的 U 值分别为 5.3 eV 和 3.4 eV [27]. 所有结构都进行了完全弛豫, 原子间的作用力小于 0.01 eV/Å, 能量收敛标准为 10^{-6} eV, 所有计算过程均考虑自旋极化作用. 本文通过 Force Theorem (力定理) 方法进行磁晶各向异性性能计算 [30], 同时自旋-轨道耦合作用在非线性计算中被考虑.

2.2 计算模型

M 型 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 铁氧体的晶体结构属于六角晶系 (空间群为 $P6_3/mmc$), 晶体结构中 Sr 离子和 O 离子形成密堆积结构, Fe 离子填充到 Sr 和 O 组成的亚晶格间隙中, 占据四面体、六面体和八面体晶位, 其结构如图 1 所示. M 型锶铁氧体的晶胞由 R - S - R^* - S^* 层沿着 c 轴堆垛而成, 其中 $S = \text{Fe}_6\text{O}_8^{2+}$ 是尖晶石块, $R = \text{SrFe}_6\text{O}_{11}^-$ 是六面体层, S^* 和 R^* 则分别代表 S 层与 R 层均沿 c 轴旋转 180° 的原子排列结构. M 型锶铁氧体的磁性是由 Fe^{3+} 离子的共线亚铁磁结构产生的, Fe 离子分别占据五个不同晶格位置, 其中三个晶位平行于 c 轴 ($12k$, $2a$ 和 $2b$), 两个晶位反平行于 c 轴 ($4f_1$ 和 $4f_2$), FeO_5 三角双锥 $2b$ 晶位对体系的磁晶各向异性有较大的贡献 [31]. 在 FeO_5 三角双锥体间隙中, 长程库仑相互作用和短程泡利斥力之间的微妙平衡会导致 Fe^{3+} 离

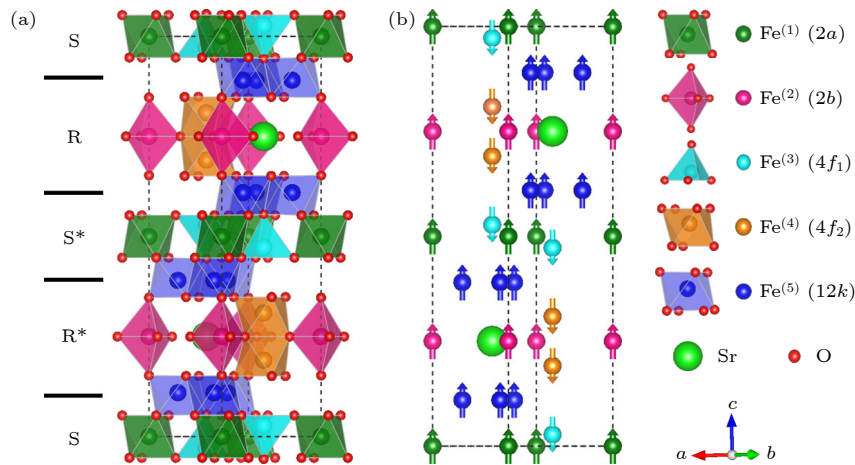


图 1 (a) M 型 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的晶体结构模型; (b) M 型 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 晶胞模型中 Fe 离子的自旋取向

Fig. 1. (a) The 3D structural model of M-type strontium ferrite; (b) spin orientation of Fe ions depicted in M-type $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

子偏离中心位移,从而沿 c 轴产生单轴电偶极子^[32-34]. 本文采用 64 个原子的晶胞结构进行研究,根据能量最低原则进行随机掺杂,测试计算掺杂原子替换不同晶位处原子的能量,得出掺杂体系最稳定结构.为了初步明确掺杂对 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 铁氧体性能的影响,其中 Ca 离子替换 Sr 原子,Co(Zn) 离子替换 Fe 离子,Ca 的掺杂浓度为 50%,Co 和 Zn 的掺杂浓度均为 4.17%.

3 结果讨论与分析

3.1 结构稳定性

能量计算结果表明,在 Ca-Co(Zn) 掺杂结构中,Ca 离子更倾向于取代 Sr 离子,这主要是因为 Ca 离子半径与 Sr 离子半径较为接近.同时,Co 离子和 Zn 离子分别倾向于取代 $4f_2$ 和 $4f_1$ 晶位处的 Fe 离子,这与已有实验结果符合较好^[35,36].计算得到 Sr 铁氧体、Co、Zn 单掺杂以及 Ca-Co(Zn) 共掺杂体系的晶格参数、 c/a 值如表 1 所列.从表 1 可知,Co、Zn 单掺杂及 Ca-Co(Zn) 共掺杂铁氧体结构的 c/a 均小于 3.98,符合 Vegard 经验定律^[37],表明所有结构均为 M 型锶铁氧体结构.与 Sr 铁氧体本征结构相比,Zn 和 Ca-Zn 掺杂 Sr 铁氧体使体系 a 和 c 值均有下降,这主要是 Zn 离子与周围原子交换能较小导致的^[38,39].而 Co 掺杂使得体系晶格

常数略微降低,这主要是由于 Co 离子半径 (0.61 Å) 略小 Fe 离子半径 (0.64 Å)^[40].此外,Ca-Co 共掺杂则使体系晶格常数基本保持不变^[41].

3.2 力学稳定性

弹性性质是固体材料重要的力学性质之一.本文根据胡克定律,按照应力-应变方法^[42]和 Voigt-Reuss-Hill^[43]近似法计算了 Sr 铁氧体、Co、Zn 单掺杂及 Ca-Co(Zn) 掺杂体系的弹性常数及力学参数,如表 2 所列.从表 2 可以看出,所有体系结构弹性常数均满足 $C_{44} > 0$, $C_{11} - |C_{12}| > 0$, $C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2 > 0$ 条件^[44],表明 M 型锶铁氧体、Co、Zn 单掺杂及 Ca-Co(Zn) 共掺杂结构具有良好的力学稳定性.

一般来说,材料的模量比 B/G 以 1.75 为分界线,模量比越大,材料的延展性和可加工性越好,反之,则表明材料的可加工性和可塑性较差^[42].泊松比 ν 表示材料在单轴拉伸或压缩条件下,横向收缩与轴向伸长的比率,在弹性范围内, ν 通常为常数^[45].通过理论计算发现,掺杂前后锶铁氧体的泊松比 ν 均保持在 0.32,这表明 Co、Zn 单掺杂以及 Ca-Co(Zn) 共掺杂对锶铁氧体的泊松比影响不大.此外,杨氏模量 E 反映材料的刚性强度,其值越高,说明材料刚性越强.由表 2 可知,Sr 铁氧体的模量比高于 1.75,且泊松比在弹性范围内,表明 M 型锶铁氧体本征结构具有良好的力学性能.而与 Sr 铁氧体结构相比,Co、Zn 单掺杂结构的模量比均增大,表明材料的塑性均有提高.但 Co 单掺杂结构的杨氏模量降低,说明 Co 离子掺杂降低了材料的强度.与 Sr 铁氧体本征结构以及 Co、Zn 单掺杂结构相比,虽然掺杂 Ca 元素后体系的模量比略有降低,但体系的杨氏模量却明显增大,这表明 Ca-Co(Zn) 共掺杂可有效提高体系的强度,且仍保持良好的塑性.

表 1 Sr 铁氧体、Co、Zn 单掺杂以及 Ca-Co(Zn) 共掺杂体系的晶格参数、 c/a 值

Table 1. Lattice parameters and c/a values for Sr ferrite, single doping with Co or Zn, and co-doping with Ca-Co(Zn).

体系	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	c/a
Sr 铁氧体	5.85	23.09	3.94
Co-Sr 铁氧体	5.84	23.05	3.95
Zn-Sr 铁氧体	5.80	22.94	3.96
Ca-Co-Sr 铁氧体	5.85	23.10	3.95
Ca-Zn-Sr 铁氧体	5.81	22.94	3.95

表 2 Sr 铁氧体、Co、Zn 单掺杂及 Ca-Co(Zn) 共掺杂体系的弹性常数和力学参数

Table 2. Elastic constants and mechanical parameters for Sr ferrite, single doping with Co or Zn, and co-doping with Ca-Co(Zn).

体系	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	B/GPa	G/GPa	B/G	ν	E/GPa
Sr 铁氧体	311	158	116	280	70	186	77	2.43	0.32	202
Co-Sr 铁氧体	287	163	110	259	36	167	66	2.51	0.32	176
Zn-Sr 铁氧体	363	168	133	280	73	205	82	2.50	0.32	217
Ca-Co-Sr 铁氧体	456	103	179	159	107	188	80	2.37	0.32	208
Ca-Zn-Sr 铁氧体	347	163	128	258	76	199	83	2.40	0.32	218

3.3 磁性能和电子结构

为了研究 Ca-Co(Zn) 共掺杂结构的磁性能和电子结构, 本文计算了 Sr 铁氧体及 Ca-Co(Zn) 共掺杂体系的磁矩、总态密度 (TDOS) 及 Fe-3d 和 O-2p 分波态密度 (PDOS), 如图 2 所示, 其中虚线为费米能级. 由图 2 可知, Ca-Co-Sr 铁氧体呈绝缘性, 具有 1.2 eV 的带隙值, 比 Sr 铁氧体带隙值 (1.5 eV)^[46] 略窄. 而对于 Ca-Zn-Sr 铁氧体来说, 体系表现出半金属性, 自旋向上的部分电子态密度跨过了费米能级. 与 Sr 铁氧体本征结构相比, Ca-Co-Sr 铁氧体和 Ca-Zn-Sr 铁氧体的自旋向上的总态密度和自旋向下的总态密度差异更加明显, 说明 Ca-Co(Zn) 共掺杂可以增大体系的总磁矩^[40,41]. 经计算发现, Ca-Co-Sr 和 Ca-Zn-Sr 铁氧体总磁矩分别为 $41 \mu_B$ 和 $43.47 \mu_B$, 均比 Sr 铁氧体总磁矩 ($40 \mu_B$) 大, 且与 Co 和 Zn 单掺杂体系的总磁矩 (分别为 $41 \mu_B$ 和 $43.68 \mu_B$) 相差较小, 说明替换 Fe 离子对体系磁矩影响较大. 同时, 由图 2 可知, Sr 铁氧体及 Ca-Co(Zn) 共掺杂体系中的磁矩主要来源于 Fe 离子 3d 轨道未成对电子的贡献.

为了深入地分析 Ca-Co 共掺杂对锶铁氧体体系性能的影响机制, 本文计算了 Co 离子附近不同晶位处 Fe 离子和 Co 离子的 3d 分波态密度, 其结果如图 3 所示, 虚线为费米能级. 由图 3(a) 可知, 2a, 2b, 12k 晶位处的 Fe 离子, 其电子主要以自旋向上的方式填充在价带, 自旋向下的电子态密度均未有电子占据. 而 $4f_1$ 和 $4f_2$ 晶位的 Fe 离子则正好以自旋相反的方式进行电子填充. 上述结果表明 Fe

离子最外层排布为 $3d^5$, 显+3 价. 此外, 由图 3(b) 可知, Co 离子 d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} 和 $d_{x^2-y^2}$ 四条轨道仅由自旋向上的电子进行填充, 而 d_{z^2} 轨道则同时存在自旋向上和自旋向下的电子填充. 这表明 Co 离子最外层排布为 $3d^6$, 显+3 价. 上述结果表明 Co 离子以同价态替换了 Fe 离子, 体系的导电性不会发生明显改变, 这也从总态密度图中得到了印证 (见图 2(b)).

此外, 由图 2(c) 可知, Ca-Zn-Sr 铁氧体费米能级附近的电子态主要来自于 Fe-3d 和 O-2p 轨道电子, 说明 Ca-Zn 共掺杂导致 M 型锶铁氧体中 Fe 离子和 O 离子价态发生变化, 使得体系导电性增强. 为了探究 Ca-Zn 掺杂对体系导电性的影响机制, 本文计算了 Ca-Zn-Sr 铁氧体不同晶位处 Fe 离子的分波态密度以及 Zn 离子 3d 轨道电子态密度, 如图 4 所示. 由图 4(a) 可知, Ca-Zn-Sr 铁氧体结构中位于 2b, 12k 和 $4f_2$ 晶位的 Fe 离子 3d 轨道电子全部占据自旋向上态, 表明在这三个晶位处 Fe 离子显+3 价. 而 2a 和 $4f_1$ 晶位处 Fe 离子自旋向上部分的电子态密度跨过了费米能级, 说明这两个晶位处 Fe 离子的最外层电子发生了转移. 同时, 通过计算发现, 2a 和 $4f_1$ 晶位处 Fe 离子的磁矩相比未掺杂体系分别降低了 $0.24 \mu_B$ 和 $0.05 \mu_B$, 表明 2a 和 $4f_1$ 晶位处 Fe 离子核外电子排布为 $3d^{5-\beta}$, 显 $+(3+\beta)$ ($0 < \beta < 1$) 价态. 此外, 从图 4(b) 可知, Zn 离子的各轨道自旋向上和自旋向下的电子态密度对称性较好, 说明 Zn 离子的核外电子排布为 $3d^{10}$, 显+2 价. 综上分析可知, Ca-Zn 共掺杂使 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

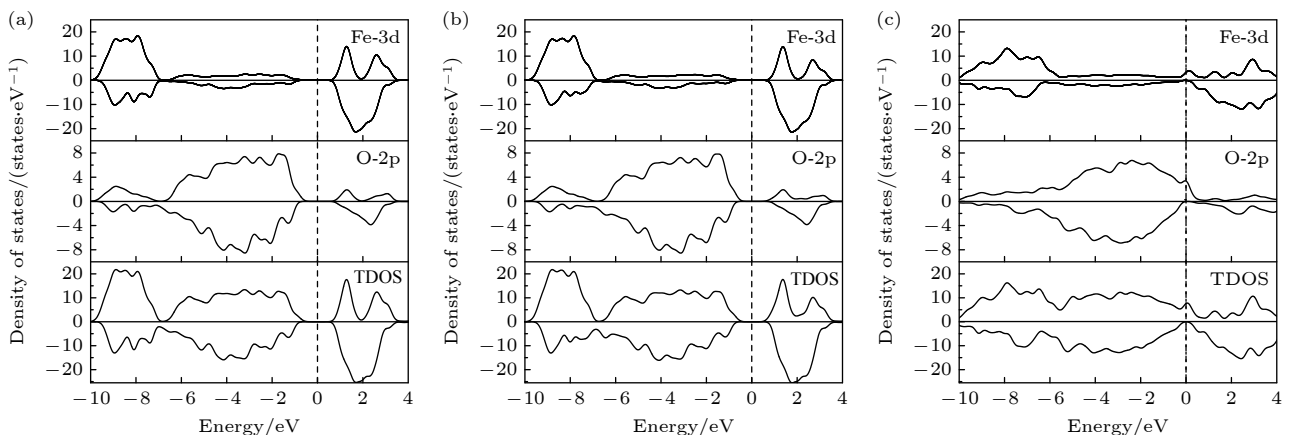


图 2 Sr 铁氧体及 Ca-Co(Zn) 共掺杂结构的 TDOS 及 Fe-3d 和 O-2p 分波态密度 (a) Sr 铁氧体; (b) Ca-Co-Sr 铁氧体; (c) Ca-Zn-Sr 铁氧体

Fig. 2. TDOS and PDOS of Fe-3d and O-2p for Sr ferrite and Ca-Co(Zn) co-doped structures: (a) Sr ferrite; (b) Ca-Co-Sr ferrite; (c) Ca-Zn-Sr ferrite.

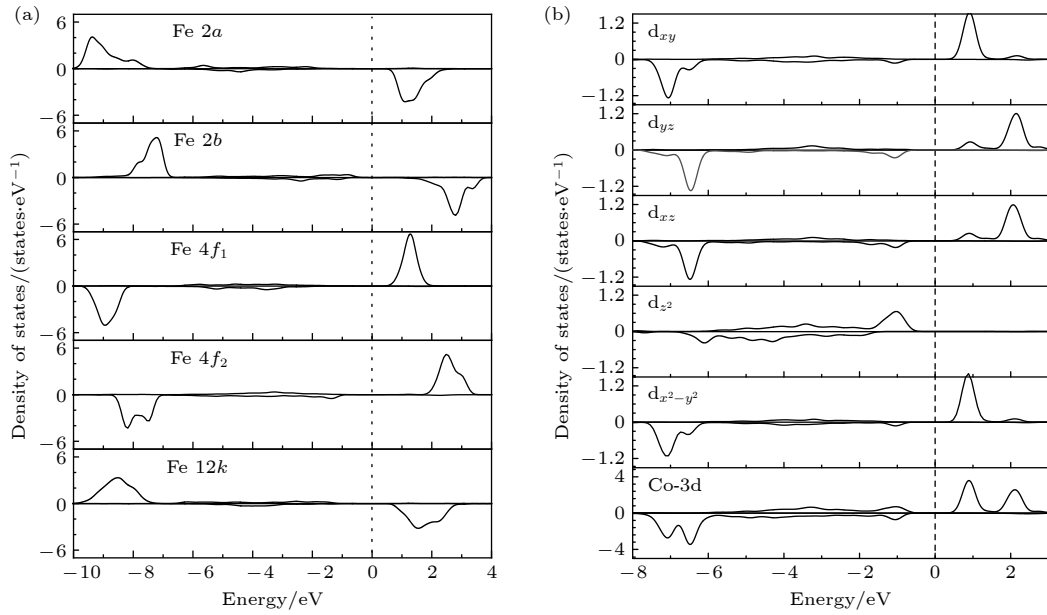


图3 Ca-Co-Sr 铁氧体的分波态密度 (a) 不同晶位处 Fe-3d; (b) Co-3d

Fig. 3. PDOS of Ca-Co-Sr ferrite: (a) Fe-3d at different sites; (b) Co-3d.

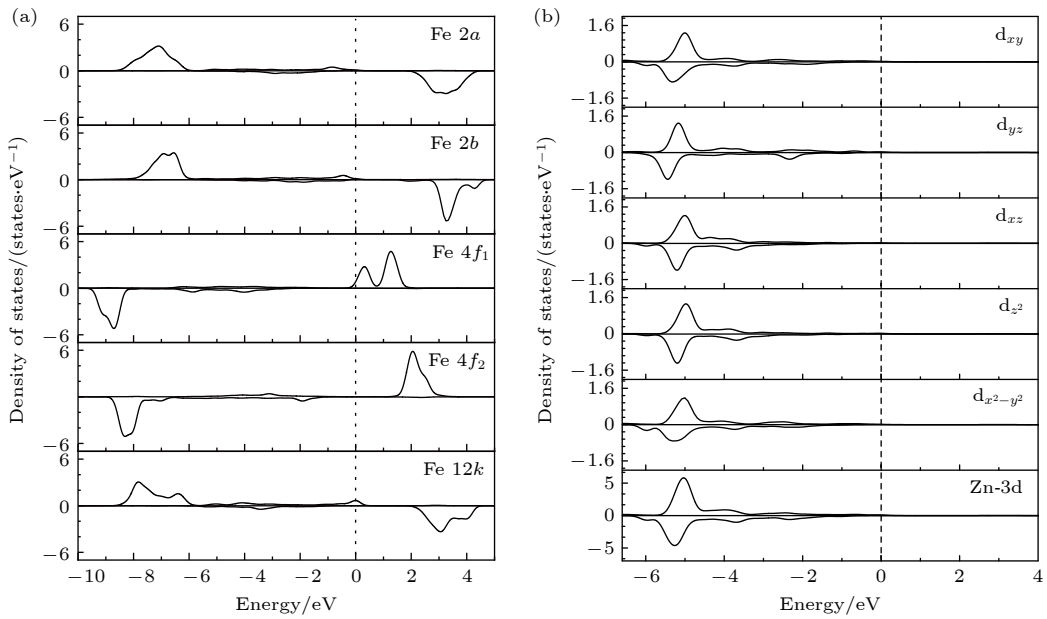


图4 Ca-Zn-Sr 铁氧体中不同晶位处 Fe 离子态密度以及 Zn 离子 3d 轨道分波态密度 (a) Fe 离子; (b) Zn 离子

Fig. 4. DOS of Fe ions at different sites and the PDOS of 3d electrons of Zn ion in Ca-Zn-Sr ferrites: (a) Fe ions; (b) Zn ion.

铁氧体由绝缘体转变为半金属, 是因为+2 价 Zn 离子取代了+3 价的 Fe 离子, 使得邻近 Zn 离子的 Fe 和 O 离子间发生了电荷转移.

3.4 磁晶各向异性能

M 型锶铁氧体具有高的单轴磁晶各向异性, 自旋-轨道耦合效应是其产生磁晶各向异性的主要原因. 因此, 在计算磁晶各向异性时需要考虑自

旋-轨道耦合作用. 对于六角晶系结构的单轴磁晶各向异性能计算一般是通过沿难、易磁化轴的总能之差来获得, 磁晶各向异性能可表示为 $E^{\text{MCA}} = E_{\text{难轴}} - E_{\text{易轴}}$ [47]. 研究表明 M 型锶铁氧体的难磁化轴为 [100] 方向, 易磁化轴为 [001] 方向 [48].

为进一步分析 Ca-Co(Zn) 共掺杂对 Sr 铁氧体磁晶各向异性能的影响, 本文计算了 Sr 铁氧体及掺杂体系各离子及总磁晶各向异性能, 其结果

如表 3 所列 (正负号表示方向, 正值表示自旋向上). 由表 3 可知, Sr 铁氧体的磁晶各向异性能为 0.830 meV^[47], 其中 2b 晶位处的 Fe 离子具有最高的磁晶各向异性能. 这表明, 2b 晶位处 Fe 离子对 Sr 铁氧体体系的磁晶各向异性能占主要贡献.

由表 3 可知, 相比 Sr 铁氧体本征结构, Co, Zn 单掺杂体系的磁晶各向异性能明显降低. 对于 Co 掺杂体系, 虽然 Co 离子的磁晶各向异性能较大, 但是其在 4f₂ 晶位的自旋相反, 另外 Co 离子掺杂导致 2b 和 12k 晶位处 Fe 离子磁晶各向异性能显著地降低以及自旋相反的 4f₂ 晶位处 Fe 离子的磁晶各向异性能升高, 从而使 Co 掺杂体系总磁晶各向异性能降低. 对于 Zn 离子掺杂体系, 一方面非磁性 Zn 离子的磁晶各向异性能较低, 另一方面 Zn 掺杂导致 2b 和 12k 晶位处 Fe 离子磁晶各向异性能明显降低以及自旋相反 4f₁ 晶位处的 Fe 离子的磁晶各向异性显著提高, 从而使总磁晶各向异性能降低. 然而, 通过计算发现, 通过 Ca 离子与 Co, Zn 离子共掺杂, 可以使体系的磁晶各向异性能得到改善.

自旋-轨道耦合效应是产生磁晶各向异性能的主要机制, 自旋-轨道耦合的本质是外电场对运动的自旋电子的作用, 包含电子的轨道运动和自旋.

相关文献指出, 磁晶各向异性能与自旋和轨道的点乘 $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$ 成正比^[49]. 因此, 轨道磁矩和磁晶各向异性能具有密切的关系. Sr 铁氧体五个晶位处的 Fe 离子沿 c 轴 (见图 1) 方向的轨道磁矩计算结果如表 4 所列 (正负号表示方向, 正值表示自旋向上). 由表 4 可知, 对 Fe 离子来说, s, p 轨道电子属于内层电子, 所以其磁晶各向异性能的产生主要受 3d 轨道电子的影响. 其中, Fe 离子的五个晶位中 2b 晶位处的 Fe 离子轨道磁矩最大, 表明 2b 晶位处的 Fe-3d 的轨道磁矩对 Sr 铁氧体磁晶各向异性起主要作用.

为了研究 Ca-Co 共掺杂体系中各离子的轨道磁矩对磁晶各向异性能的影响, 本文计算了 Ca-Co-Sr 铁氧体沿 c 轴方向的各离子的平均轨道磁矩和总轨道磁矩, 结果如表 5 所列. 由表 5 可知, 由于自旋取向相反的 4f₂ 晶位处 Co-3d 轨道磁矩最大, 所以相比较 Sr 铁氧体的总轨道磁矩, Ca-Co 共掺杂体系的总轨道磁矩降低. 此外, 通过分析表 5 可知, Ca-Co 掺杂体系中 2b 晶位处 Fe-3d 的平均轨道磁矩和磁晶各向异性能较大. 上述分析表明, 在 4f₂ 晶位处掺杂的 Co 离子和 2b 晶位 Fe 离子的 3d 的轨道磁矩对体系的总磁晶各向异性能起到了显著影响.

表 3 Sr 铁氧体及掺杂体系各离子及总磁晶各向异性能 (单位: meV)

Table 3. Magnetocrystalline anisotropy energies (unit: meV) of ions and the total for Sr ferrite and doped systems.

晶位	Co(4f ₂)	Zn(4f ₁)	Fe(2a)	Fe(2b)	Fe(4f ₁)	Fe(4f ₂)	Fe(12k)	Total
$E_{\text{Sr}}^{\text{MAC}}$	—	—	0.007	0.872	-0.086	-0.042	0.466	0.830
$E_{\text{Co-Sr}}^{\text{MAC}}$	-2.377	—	0.010	0.406	-0.069	-0.084	0.067	0.257
$E_{\text{Zn-Sr}}^{\text{MAC}}$	—	0.000	0.189	0.381	-1.031	-0.035	0.058	0.308
$E_{\text{Ca-Co-Sr}}^{\text{MAC}}$	-2.329	—	0.001	0.397	-0.046	-0.081	0.058	0.370
$E_{\text{Ca-Zn-Sr}}^{\text{MAC}}$	—	-0.015	0.040	0.225	-0.280	-0.017	0.037	0.490

表 4 Sr 铁氧体中各晶位 Fe 离子沿 c 轴方向轨道磁矩值 (单位: μ_B)

Table 4. Orbital magnetic moment (unit: μ_B) of Fe ions at different sites in Sr ferrite along the c -axis.

晶位	Fe(2a)	Fe(2b)	Fe(4f ₁)	Fe(4f ₂)	Fe(12k)	Total
p 轨道	0.000	0.001	-0.002	-0.001	0.000	0.021
d 轨道	0.001	0.015	-0.012	-0.010	0.011	0.113
总磁矩	0.001	0.016	-0.014	-0.011	0.011	0.135

表 5 Ca-Co-Sr 铁氧体中各离子沿 c 轴方向的平均轨道磁矩值 (单位: μ_B)

Table 5. Average orbital magnetic moment (unit: μ_B) of each ion in Ca-Co-Sr ferrite along the c -axis.

晶位	Co(4f ₂)	Fe(2a)	Fe(2b)	Fe(4f ₁)	Fe(4f ₂)	Fe(12k)	Total
p 轨道	-0.001	0.000	0.001	-0.002	-0.001	0.000	0.015
d 轨道	-0.033	0.012	0.015	-0.012	-0.010	0.011	0.096
总磁矩	-0.033	0.012	0.016	-0.014	-0.011	0.011	0.111

为了进一步分析 Co-3d 轨道电子对 Ca-Co-Sr 铁氧体体系磁晶各向异性性能的影响, 图 5 给出了 Ca-Co-Sr 铁氧体 Co 离子沿 [001] 和 [100] 方向磁化至饱和后的电子态密度. 从图 5 可以看出, Co-3d 中 d_{z^2} , d_{yz} 和 d_{xz} 亚轨道总电子态密度值均小于 1.5 states/eV, 且沿 [001] 和 [100] 轴向磁化后态密度差异很小, 因此这些轨道对体系的磁晶各向异性的贡献较小. 而 Co-3d 中的 d_{xy} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道

的电子态密度有较为明显的差异, 表明 Co-3d 电子对体系磁晶各向异性性能的影响主要来源于其 d_{xy} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道电子.

Ca-Co-Sr 铁氧体 2b 晶位处 Fe-3d 轨道分别沿 [001] 和 [100] 轴向磁化至饱和后的轨道态密度如图 6 所示. 由图 6(a) 和图 6(e) 可知, d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$ 亚轨道电子态密度存在较明显差异, 而其他亚轨道沿 [100] 和 [001] 两个方向磁化后的电子态密度差

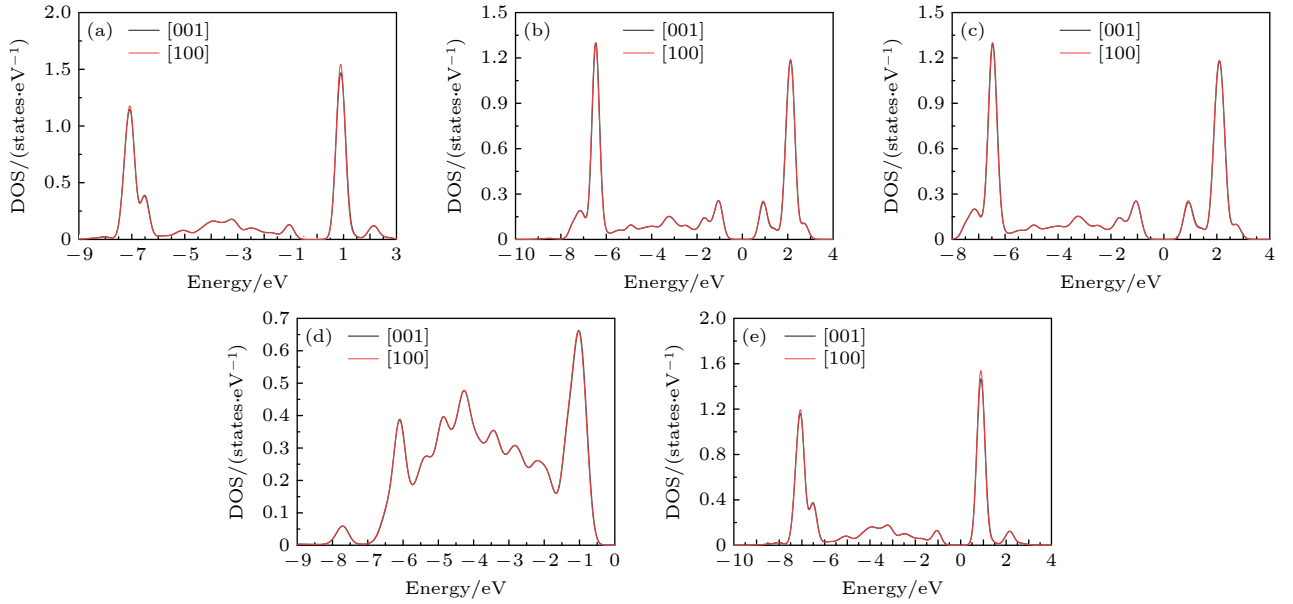


图 5 Ca-Co-Sr 铁氧体 Co 离子分别沿 [001] 和 [100] 轴向磁化后的轨道态密度 (a) d_{xy} ; (b) d_z^2 ; (c) d_{yz} ; (d) d_{xz} ; (e) $d_{x^2-y^2}$
Fig. 5. Orbital density of states of Co ion in Ca-Co-Sr ferrite magnetized along the [001] and [100] axes: (a) d_{xy} ; (b) d_z^2 ; (c) d_{yz} ; (d) d_{xz} ; (e) $d_{x^2-y^2}$.

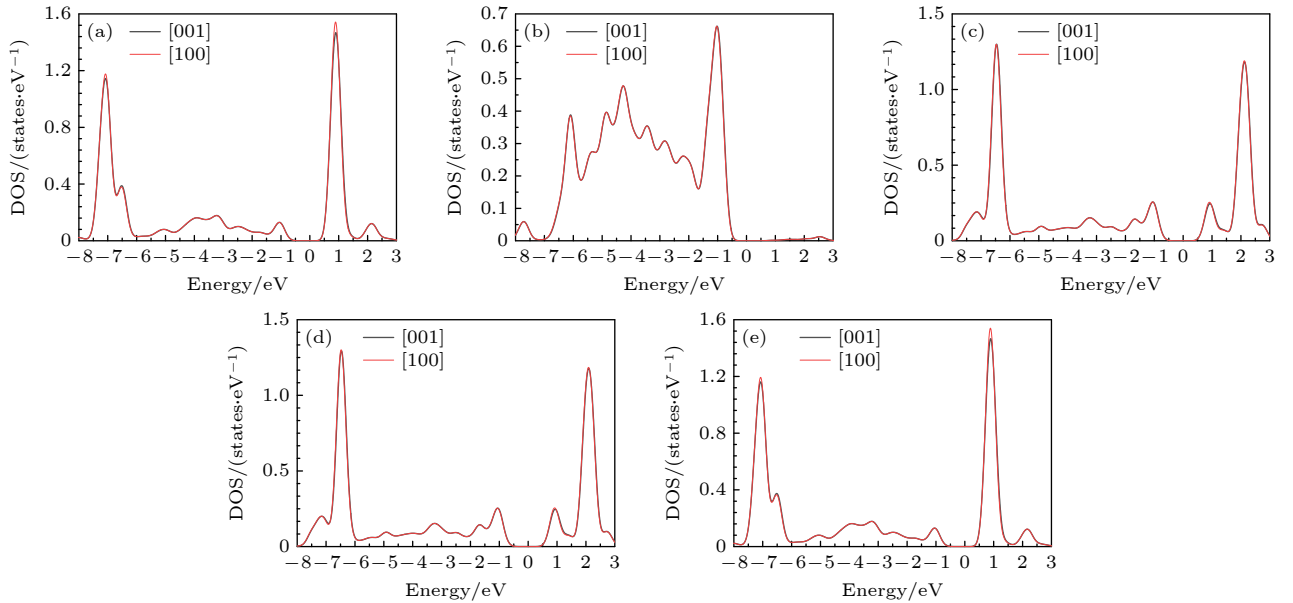


图 6 Ca-Co-Sr 铁氧体 2b 晶位 Fe 离子分别沿 [001] 和 [100] 轴向磁化的轨道态密度 (a) d_{xy} ; (b) d_z^2 ; (c) d_{yz} ; (d) d_{xz} ; (e) $d_{x^2-y^2}$
Fig. 6. Orbital density of states for Fe ions at the 2b site in Ca-Co-Sr ferrite magnetized along the [001] and [100] axes, respectively: (a) d_{xy} ; (b) d_z^2 ; (c) d_{yz} ; (d) d_{xz} ; (e) $d_{x^2-y^2}$.

异较小. 因此, $2b$ 晶位处 Fe 离子的 d_{xy} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道电子对磁晶各向异性性能影响较大.

为了进一步探究 Ca-Zn 共掺杂体系中各离子的轨道磁矩对磁晶各向异性性能的影响, Ca-Zn 掺杂锶铁氧体体系中 Zn 和 Fe 离子以及总的轨道磁矩的计算结果如表 6 所列. 由表 6 可知, Zn 离子的轨道磁矩几乎为 0, 对体系磁晶各向异性性能影响非常小. 相比 Sr 铁氧体本征结构, 尽管 $2a$ 晶位处 Fe 离子

轨道磁矩略有提高, 但自旋取向相反的 $4f_1$ 和 $4f_2$ 晶位处的 Fe 离子轨道磁矩也均有所增加, 进而导致掺杂体系总轨道磁矩下降. 此外, 由于 $4f_1$ 和 $2b$ 晶位处 Fe-3d 具有较大的轨道磁矩和较大的磁晶各向异性性能, 因此对体系总的磁晶各向异性性能影响较大.

Ca-Zn-Sr 铁氧体 $2b$ 和 $4f_1$ 晶位处 Fe 离子分别沿 $[001]$ 和 $[100]$ 的轴向磁化的分波态密度如图 7

表 6 Ca-Zn-Sr 铁氧体各离子沿 c 轴方向的平均轨道磁矩 (单位: μ_B)
Table 6. Average orbital magnetic moment (unit: μ_B) of each ion in Ca-Zn-Sr ferrite along the c -axis.

晶位	Zn($4f_1$)	Fe($2a$)	Fe($2b$)	Fe($4f_1$)	Fe($4f_2$)	Fe($12k$)	Total
p轨道	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.020
d轨道	0.000	0.011	0.015	-0.017	-0.012	0.011	0.099
总磁矩	-0.001	0.011	0.015	-0.017	-0.012	0.011	0.119

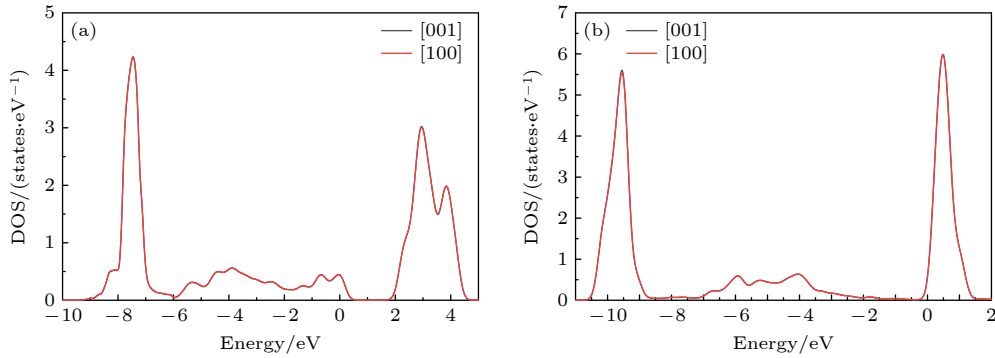


图 7 Ca-Zn-Sr 铁氧体 $2b$ 和 $4f_1$ 晶位处 Fe 离子分别沿 $[001]$ 和 $[100]$ 轴向磁化的分波态密度 (a) $2b$; (b) $4f_1$

Fig. 7. PDOS for Fe ions at the $2b$ site and $4f_1$ site in Ca-Zn-Sr ferrite magnetized along the $[001]$ and $[100]$ axes: (a) $2b$; (b) $4f_1$.

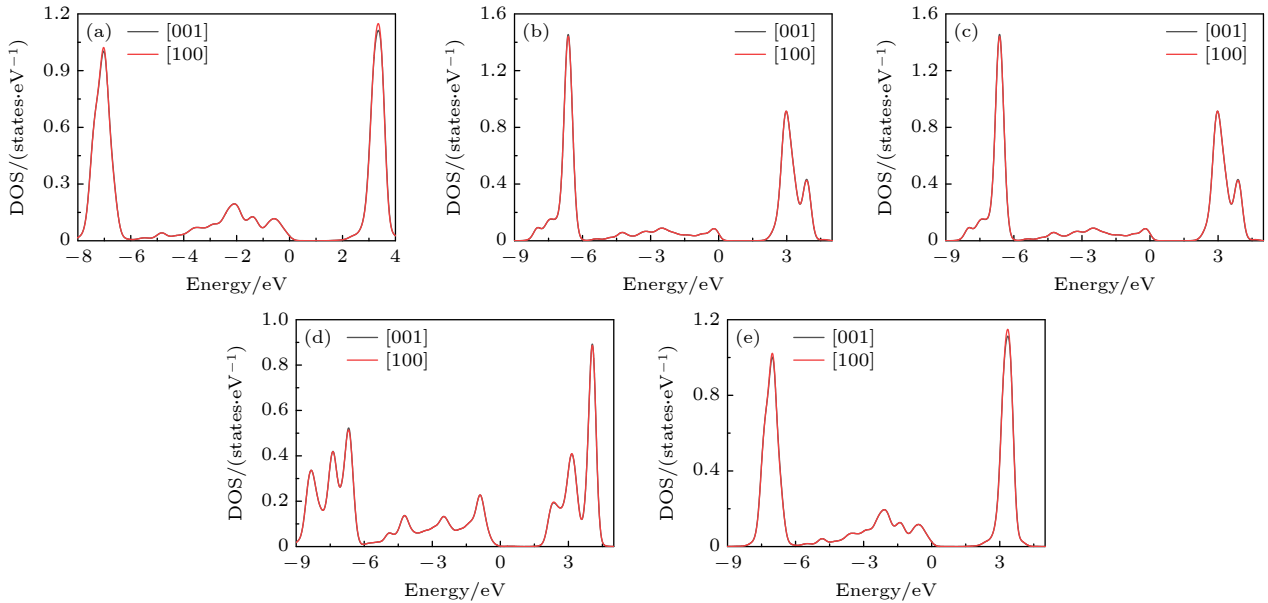


图 8 Ca-Zn-Sr 铁氧体 $2b$ 晶位处 Fe 离子分别沿 $[001]$ 和 $[100]$ 轴向磁化的轨道态密度 (a) d_{xy} ; (b) d_{xz} ; (c) d_{yz} ; (d) d_z^2 ; (e) $d_{x^2-y^2}$

Fig. 8. Orbital density of states for Fe ions at the $2b$ site in Ca-Zn-Sr ferrite magnetized along the $[001]$ and $[100]$ axes: (a) d_{xy} ; (b) d_{xz} ; (c) d_{yz} ; (d) d_z^2 ; (e) $d_{x^2-y^2}$.

所示. 由图 7(a) 可知, $2b$ 晶位处 Fe 离子的态密度在 $[-8, -6]$ eV 和 $[2, 4]$ eV 能量区间内存在明显差异, 表明 $2b$ 晶位处 Fe 离子对 Ca-Zn-Sr 铁氧体的磁晶各向异性性能贡献较大. 此外, 由图 7(b) 可知, $4f_1$ 晶位处 Fe 离子沿 $[100]$ 和 $[001]$ 轴向的态密度差异较小, 主要集中在 $[-11, -9]$ eV 的能量区间内, 因此, $4f_1$ 晶位处的 Fe 离子不会对 Ca-Zn-Sr 铁氧体的磁晶各向异性性能产生显著的影响.

Ca-Zn-Sr 铁氧体 $2b$ 晶位处 Fe 离子分别沿 $[001]$ 和 $[100]$ 轴向磁化后的轨道态密度如图 8 所示. 由图 8 可知, $2b$ 晶位处 Fe 离子的 d_{xy} 和 $d_{x^2-y^2}$ 亚轨道分别沿 $[001]$ 和 $[100]$ 两个方向磁化后的电子态密度差异主要集中在 $[-8, -6]$ eV 和 $[2, 4]$ eV 能量区间, 与 $2b$ 晶位处 Fe 离子态密度差异区间相符, 表明 $2b$ 晶位处 Fe 离子的 d_{xy} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道电子对锆铁氧体的磁晶各向异性性能有较大贡献.

4 结 论

本文采用第一性原理方法系统研究了 Ca-Co(Zn) 共掺杂对锆铁氧体力学性能、电子结构和磁性能的影响, 并结合电子结构和磁矩进行了深入分析. 研究获得的主要结论如下: 在结构稳定性上, 无论是 Co, Zn 单掺杂还是 Ca-Co(Zn) 共掺杂结构, Co 离子均优先取代 $4f_2$ 晶位处 Fe 离子, 显+3 价. 而 Zn 离子则优先取代 $4f_1$ 晶位处 Fe 离子, 显+2 价. 在力学性能上, Ca-Co(Zn) 共掺杂锆铁氧体体系具有良好的结构稳定性和力学性能. 在电子结构上, 电子态密度表明 Ca-Co 共掺杂体系仍呈绝缘性, 带隙值变小. 而 Ca-Zn 共掺杂导致锆铁氧体呈半金属性, 这是由于二价 Zn 离子替换了三价 Fe 离子, 使得 $2a$ 晶位处 Fe-3d 和 O-2p 轨道间发生了电荷转移. 在磁性能上, Ca-Co(Zn) 共掺杂使得锆铁氧体的总磁矩均增大, 磁晶各向异性性能降低, 但相较于 Co, Zn 单掺杂结构则均有所提升. 自旋-轨道耦合计算的磁晶各向异性性能结果表明, Ca-Co 共掺杂体系的磁晶各向异性性能下降主要是由于受到 Co-3d 的 d_{xy} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道电子的影响, 同时 $2b$ 晶位处 Fe-3d 轨道的 d_{xy} 和 $d_{x^2-y^2}$ 亚轨道电子对体系磁晶各向异性性能影响较大. 对于 Ca-Zn 共掺杂体系磁晶各向异性性能的下降主要是受 $4f_1$ 晶位处 Fe-3d 轨道的影响, 而 $2b$ 晶位处 Fe 离子的 d_{xy} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道电子对体系的磁晶各向异性

能的提升有较大促进作用.

参考文献

- [1] Hu J W, Wu Y X, He J Y, Liu Z W 2023 *Eng. Anal. Boundary Elem.* **156** 144
- [2] Hu Z M, Stenning G B G, Koval V, Wu J Y, Yang B, Leavesley A, Wylde R, Reece M J, Jia C L, Yan H X 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 46123
- [3] Vidal J V, Fonte T, Lopes L S, Bernardo R, Carneiro P, Pires D G, Dos Santos M S 2024 *Appl. Energy* **376** 124302
- [4] Shirk B T, Buessem W R 1969 *J. Appl. Phys.* **40** 1294
- [5] Gutfleisch O, Willard M A, Bruck E, Chen C H, Sankar S G, Liu J P 2011 *Adv. Mater.* **23** 821
- [6] Pullar RC 2012 *Prog. Mater. Sci.* **57** 1191
- [7] Fernández C, Sangregorio C, Figuera J, Belec B, Makovec D, Quesada A 2021 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **54** 153001
- [8] Granados-Miralles C, Jenu P 2021 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **54** 303001
- [9] Palomino-Resendiz R L, Castañeda-Ovando A, Conde-Gallardo A, Palomino-Resendiz S I, Jaguey-Hernández Y, Tapia-Ignacio C 2025 *Acta Mater.* **39** 102352
- [10] Díaz-Pardo R, Bierlich S, Töpfer J, Monjaras R V 2016 *AIP Adv.* **6** 055202
- [11] Luo H, Rai B K, Mishra S R, Nguyen V V, Liu J P 2012 *J. Magn. Magn. Mater.* **324** 2602
- [12] Huang F, Liu X, Niu X, Ma Y, Huang X, Lü F, Feng S, Zhang Z 2015 *Mater. Technol.* **30** 301
- [13] Anantharamaiah P N, Chandra N S, Shashanka H M, Kumar R, Sahoo B 2020 *Adv. Powder Technol.* **31** 2385
- [14] Ashiq M N, Iqbal M, Najam-Ul-Haq M, Gomez P, Qureshi A M 2012 *J. Magn. Magn. Mater.* **324** 15
- [15] Zhang W J, Bai Y, Han X, Wang L, Lu X F, Qiao L J 2013 *J. Alloys Compd.* **546** 234
- [16] Zhou Z P, Wang Z Y, Wang X T, Li Q, Jin M, Xu J Y 2015 *J. Supercond. Novel Magn.* **28** 1773
- [17] Nguyen H H, Tran N, Phan T L, Yang D S, Dang N T, Lee B W 2020 *Ceram. Int.* **46** 19506
- [18] Nguyen H H, Jeong W H, Phan T L, Lee B W, Yang D S, Tran N, Dang N T 2021 *J. Magn. Magn. Mater.* **537** 168195
- [19] Hu C X, Cao H L, Wang S Y, Wu N N, Qiu S, Lyu H L, Li J R 2017 *New J. Chem.* **41** 6427
- [20] Tuyen N L, Hue N T, Tho P T, Toan H N, Xuan C T A, Dang N V, Ho T A, Tuan N Q, Tran N 2024 *J. Sci.: Adv. Mater. Devices* **9** 100796
- [21] Li X, Yang W G, Bao D X, Meng X D, Lou B Y, Yang W G, Bao D X, Meng X D, Lou B Y 2013 *J. Magn. Magn. Mater.* **329** 1
- [22] Anbarasu V, Gazzali P MM, Karthik T, Manigandan A, Sivakumar K 2013 *J. Mater. Sci. -Mater. Electron.* **24** 916
- [23] Patel C D, Dhruv P N, Meena S S, Singh C, Kavita S, Ellouze M, Jotania R B 2020 *Ceram. Int.* **46** 24816
- [24] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [25] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [26] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [27] Hou Y H, Chen X, Guo X L, Li W, Huang Y L, Tao X M 2021 *J. Magn. Magn. Mater.* **538** 168257
- [28] Fei Z, Cococcioni M, Marianetti C A, Morgan D, Ceder G 2004 *Phys. Rev. B* **70** 235121
- [29] Anisimov V I, Zaanen J, Andersen O K 1991 *Phys. Rev. B* **44** 943

- [30] Abdelouahed S, Alouani M 2009 *Phys. Rev. B* **79** 054406
- [31] Li Y Y, Li G D 1978 *Ferrite Physics* (1st Ed.) (Beijing: Science Press) pp34–36 (in Chinese) [李荫远, 李国栋 1978 铁氧体物理学 (第一版) (北京: 科学出版社) 第 34–36 页]
- [32] Fang C M, Kools F, Metselaar R, WithG D, Groot R A D 2003 *J. Phys. Condens. Matter* **15** 6229
- [33] Nemrava S, Vinnik D A, Hu Z, Valldor M, Kuo C Y, Zherebtsov A D, Gudkova S A, Chen C T, Tjeng L H, Niewa R 2017 *Inorg. Chem.* **56** 3861
- [34] Bavarsiha F, Montazeri-Pour M, Rajabi M 2020 *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **30** 2386
- [35] Zhang Z Y, Liu X, Wang X J, Wu Y P, Li R 2012 *J. Alloys Compd.* **525** 114
- [36] Lechevallier L, Breton J M L, Wang J F, Harris I R 2004 *J. Phys. Condens. Matter* **16** 5359
- [37] Wagner T R 1998 *J. Solid State Chem.* **136** 120
- [38] Fang Q, Cheng H, Huang K, Wang J, Li R, Jiao Y 2005 *J. Magn. Magn. Mater.* **294** 281
- [39] Banihashemi V, Ghazi M E, Izadifard M 2021 *Physica B* **605** 412670
- [40] Buerger M J 1961 *Z. Kristallogr.* **115** 319
- [41] Liu Y, Li R, Qing Y C 2024 *Mater. Res. Bull.* **172** 112661
- [42] Zhu L, Zeng Y R, Wen J, Li L, Cheng T M 2018 *Electrochim. Acta* **292** 190
- [43] Hill R 1952 *Proc. Phys. Soc. London, Sect. A* **65** 349
- [44] Gao J, Liu Q J, Jang C L, Fan D H, Zhang M, Liu F S, Tang B 2022 *Chin. J. High. Pressure Phys.* **36** 051101 (in Chinese) [高娟, 刘其军, 蒋城露, 樊代和, 张森, 刘福生, 唐斌 2022 高压物理学报 **36** 051101]
- [45] Pugh S F 1954 *Philos. Mag.* **45** 823
- [46] Morita A, Frood D G 1978 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **11** 2409
- [47] Han Z Q 2010 *Ferrite and its Magnetic Physics* (Beijing: Aviation Industry Press) p20 (in Chinese) [韩志全 2010 铁氧体及其磁性物理 (北京: 航空工业出版社) 第 20 页]
- [48] Jang Y W 2020 *Ph. D. Dissertation* (Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China) (in Chinese) [蒋有为 2020 博士学位论文 (成都: 电子科技大学)]
- [49] Steinbeck L, Richter M, Eschrig H 2001 *J. Magn. Magn. Mater.* **226-230** 1011

First-principles study of effects of Ca-Co (Zn) co-doping on properties of M-type strontium ferrite^{*}

LI Xinyu¹⁾ HOU Yuhua^{1)†} CHEN Xuan¹⁾ HUANG Youlin¹⁾
 LI Wei¹⁾ TAO Xiaoma²⁾

1) (*School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China*)

2) (*School of Physical Science and Technology, Guangxi University, Nanning 530004, China*)

(Received 22 November 2024; revised manuscript received 15 January 2025)

Abstract

M-type strontium ferrite has attracted widespread attention in the field of permanent magnet materials due to its unique magnetic properties, dielectric performance, and thermal stability. However, compared with rare-earth permanent magnets such as Nd₂Fe₁₄B, strontium ferrite (SrFe₁₂O₁₉) permanent magnets possess relatively low comprehensive magnetic properties, which limits their application range. The effects of Ca-Co (Zn) doping on the electronic structure, mechanical properties, and magnetic properties of M-type strontium ferrite are systematically investigated by first-principles plane-wave pseudopotential method based on density functional theory (DFT), combined with the generalized gradient approximation (GGA + U) in this work. The calculation results indicate that the Ca-Co (Zn) co-doped M-type strontium ferrite systems exhibit good structural stability and mechanical properties. In the Ca-Zn co-doped structures, the conductivity of the system is enhanced because of the substitution of divalent Zn ions for trivalent Fe ions at the 4f₁ site. The Ca-Co (Zn) co-doping increases the total magnetic moment of the system, while the magnetocrystalline anisotropy energy decreases. However, compared with the single Co doped system and single Zn doped system, the Co-Zn co-doped system has the magnetocrystalline anisotropy energy improved, indicating that Ca-Co (Zn) co-doping can effectively enhance the magnetic properties of strontium ferrite. In this work, the mechanisms of the effects of Ca-Co and Ca-Zn co-doping on the magnetocrystalline anisotropy energy of strontium ferrite are also analyzed. The results indicate that the decrease of magnetocrystalline anisotropy energy in the Ca-Co co-doped system is mainly due to the effects of d_{xy} and d_{x²-y²} orbital electrons of Co³⁺ ion and d_{xy} and d_{x²-y²} orbital electrons of Fe ions at the 2b site. In the Ca-Zn co-doped system, the reduction is mainly influenced by Fe-3d orbitals at the 4f₁ site, while the d_{xy} and d_{x²-y²} orbital electrons of the 2b site enhance the magnetocrystalline anisotropy energy of the system. These results provide theoretical guidance for modifying M-type strontium ferrite in future.

Keywords: M-type strontium ferrite, first-principles calculation, doping, magnetic properties

PACS: 75.50.-y, 71.15.-m, 31.15.-p, 75.50.Pp

DOI: 10.7498/aps.74.20241626

CSTR: 32037.14.aps.74.20241626

* Project supported by the Nanchang Hangkong University Postgraduate Innovation Fund, China (Grant No. YC2023-002).

† Corresponding author. E-mail: hyhhyl@163.com

Ca-Co (Zn) 共掺杂对M型锶铁氧体性能影响的第一性原理计算研究

李昕语 侯育花 陈璇 黄有林 李伟 陶小马

First-principles study of effects of Ca-Co (Zn) co-doping on properties of M-type strontium ferrite

LI Xinyu HOU Yuhua CHEN Xuan HUANG Youlin LI Wei TAO Xiaoma

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 067501 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20241626

CSTR: 32037.14.aps.74.20241626

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241626>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

In掺杂 h -LuFeO₃光吸收及极化性能的第一性原理计算

First principles calculation of optical absorption and polarization properties of In doped h -LuFeO₃

物理学报. 2021, 70(3): 037101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201287>

Fe掺杂对Ni-Mn-Ti全d族Heusler合金马氏体相变和磁性能影响的研究

Effects of Fe doping on Martensitic Transformation and magnetic properties of Ni-Mn-Ti All-d-metal Heusler Alloy

物理学报. 2023, 72(4): 046301 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222037>

V掺杂二维MoS₂体系气体吸附性能的第一性原理研究

First-principles investigations on gas adsorption properties of V-doped monolayer MoS₂

物理学报. 2021, 70(8): 080701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202043>

过渡金属元素掺杂对SmCo₃合金结构和磁性能影响的第一性原理计算

First-principles calculations of structural and magnetic properties of SmCo₃ alloys doped with transition metal elements

物理学报. 2024, 73(3): 037502 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231436>

第一性原理计算研究 γ' -Co₃(V, M) (M = Ti, Ta)相的结构稳定性、力学和热力学性质

First principles study on structural stability, mechanical, and thermodynamic properties of γ' -Co₃(V, M) (M = Ti, Ta) phase

物理学报. 2024, 73(8): 086104 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231755>

外加电磁场下周期性体系的第一性原理计算方法

First-principles calculation method for periodic system under external electromagnetic field

物理学报. 2023, 72(23): 237102 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231313>