

NdFeB 金属掺杂的磁晶取向性调控效应研究*

曾佳¹⁾²⁾ 王朝¹⁾³⁾ 彭博¹⁾ 孙小钧^{2)†} 于敦波^{2)†} 严辉¹⁾ 王如志^{1)†}

1) (北京工业大学, 材料科学与工程学院, 北京 100124)

2) (有研稀土(荣成)有限公司, 威海 264300)

3) (河北科技工程职业技术大学, 邢台 054000)

摘要

随着钕铁硼(NdFeB)磁体应用拓展,其服役性能要求不断提高,掺杂调控是提升性能的有效手段,但对磁晶取向及磁性能的微观影响机制尚不清晰。本文采用第一性原理计算方法,研究了Nd₈Fe₅₆B₄材料A位(Nd位)单、双元素掺杂后的磁性调控机制,构建Nd₆Mg₂Fe₅₆B₄和Nd₆MNFe₅₆B₄(M, N=Mg、Ni、Cu、Zn、Dy)模型,分析掺杂对体系总磁矩、自旋投影态密度及磁晶取向的影响。研究表明,Ni掺杂可翻转部分Nd原子磁矩,使Nd₆Ni₂Fe₅₆B₄总磁矩提升至138.301 μ_B,其他单元元素掺杂影响不显著;双原子掺杂Nd₆CuMg₅₆B₄和Nd₆CuNiFe₅₆B₄的总磁矩相比Nd₈Fe₅₆B₄略有增加,源于掺杂元素削弱Nd 4*g*位磁矩并与Fe 3*d*轨道产生耦合。Dy单掺可使易磁轴由[100]转为[111],Cu-Ni共掺可使易磁轴由[100]转为[001]体现双掺协同效应。自旋投影态密度分析表明,掺杂元素通过调控3*d*-3*d*/4*f*轨道杂化等决定磁矩演化。本工作为NdFeB磁体设计提供掺杂技术路线,揭示微观影响机制,为高性能、低重稀土NdFeB材料提供理论依据。

关键词: 钕铁硼磁体, 第一性原理计算, 掺杂元素, 磁性调控

PACS: 75.50.Cc, 75.50.Vv, 71.15.Mb, 75.30.Gw

DOI: 10.7498/aps.75.20260347

基金: 广东省重点领域研发计划项目(编号:2024B0101080002)和山东省自然科学基金(编号:ZR2025QC1210)资助的课题。

† 通信作者.E-mail: wrz@bjut.edu.cn; sunxj@grirem.com; yudunbo@griam.cn

第一作者.E-mail: zengjia@grinm.com

1 引言

Nd₂Fe₁₄B型稀土永磁材料因其高磁能积、高矫顽力和优异的磁晶各向异性,广泛应用于新能源汽车驱动电机、风力发电机组、精密医疗器械、消费电子及航空航天等高新技术产业^{[1]-[4]}。然而由于钕铁硼较低的居里温度,使其磁性能在高

温下衰减明显，难以满足高端应用需求^{[5], [6]}。目前，工业界普遍采用添加重稀土（Dy、Tb）的方式提升磁体的矫顽力，重稀土元素的 $4f$ 电子层结构使其具有极高的磁晶各向异性场，能够有效钉扎磁畴壁移动，从而显著增强磁体的抗退磁能力^{[7]-[13]}。但这一方案对重稀土元素依赖较强，导致成本高昂与资源受限。为降低重稀土依赖，同时实现钕铁硼磁体综合性能的协同提升，掺杂调控成为有效途径^[12, 13]。

掺杂调控技术通过在钕铁硼磁体中引入少量特定的掺杂元素，通过进入取代主相的不同位置、调节晶界相磁性、改善晶界组织、提高晶界润湿性、优化晶界分布、改变晶界相成分及影响相变行为等方式，有效提高磁体的矫顽力，降低重稀土的消耗同时提高了重稀土的利用率^{[14]-[18]}。与此同时，随着钕铁硼磁体向更高效率、更小型化、更极端环境等应用方向发展，其服役环境也日益复杂多样，对钕铁硼磁体的服役稳定性提出了更高的要求。为了提升这些服役性能，一系列元素（如 Mg、Ni、Cu、Zn 等）被引入磁体成分设计中，这些元素通过改善晶界结构，提高晶界自腐蚀电位、降低自腐蚀电流密度等方式增强服役性能^{[19]-[24]}。A 位（Nd 位）在晶体中主要决定着磁晶取向，与 Fe 之间的轨道交换作用和相应的分子场效应决定了体系的磁化方向与强度^{[25], [26]}。因此，在 A 位进行替代掺杂可直接影响局域电子结构与磁耦合方式，从而调控整体磁性能。但是这些掺杂元素对磁性能的影响并不清楚，传统的实验研究方法由于周期长、成本高、难以精准表征微观作用机制等局限性，无法全面揭示掺杂元素对磁性能影响的内在规律，亟需一种高效、精准的理论研究手段提供支撑。基于密度泛函理论（Density functional theory, DFT）的第一性原理计算是一种在材料科学和凝聚态物理学科中被广泛应用的理论计算方法，可用于分析元素掺杂对钕铁硼磁体总磁矩演化、态密度特征以及磁晶各向异性（MAE）的变化规律^{[27], [28]}。

在本研究以 $\text{Nd}_8\text{Fe}_{56}\text{B}_4$ 为模型体系，通过第一性原理计算系统考察了 A 位单元素掺杂 ($\text{Nd}_6\text{M}_2\text{Fe}_{56}\text{B}_4$, $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Dy}$) 和双元素协同掺杂 ($\text{Nd}_6\text{M}_1\text{NFe}_{56}\text{B}_4$, $\text{M}, \text{N} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Dy}$) 对磁性和电子结构的影响，重点分析了掺杂对磁矩分布、磁晶各向异性 (MAE) 的调控以及自旋分裂态密度的变化，旨在揭示掺杂对 NdFeB 磁性的微观机制，为开发高性能、低重稀土依赖的新型永磁材料提供理论依据。

2 理论方法

2.1 理论模型

本研究基于密度泛函理论 (DFT) 框架，采用第一性原理计算。计算使用 VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) 软件包^{[29], [30]}，采用 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 交换关联泛函^{[31], [32]}。本文涉及元素的价电子配置分别为：Nd ($5s^25p^64f^46s^2$)、Dy ($4f^9$)、Mg ($3s^2$)、Fe ($3d^74s^1$)、Ni ($3d^84s^2$)、Cu ($3d^{10}4s^1$) 以及 Zn ($3d^{10}4s^2$)。平面波截断能量为 500 eV。结构优化和电子结构计算采用以 Gamma 点为中心的 $3 \times 3 \times 2$ k 点网格。所有原子坐标和晶格常数进行了弛豫，能量收敛精度设为 10^{-5} eV，而磁晶各向异性 (MAE) 计算的收敛精度为 10^{-6} eV。Hellmann-Feynman 力小于 $0.01 \text{ eV}/\text{\AA}$ 。所有计算均考虑自旋极化效应。由于本研究主要关注掺杂原子的磁矩变化，因此未考虑自旋轨道耦合效应 (SOC)^{错误!未找到引用源。}。此外， $\text{Nd}_8\text{Fe}_{56}\text{B}_4$ 的 Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用较弱，几乎不产生螺旋磁矩^{错误!未找到引用源。}，本研究中仅考虑共线磁矩。

3 结果与讨论

3.1 $\text{Nd}_8\text{Fe}_{56}\text{B}_4$ 掺杂结构磁性研究

为了系统研究 NdFeB 永磁材料中 A 位 (Nd 位) 掺杂对电子结构与磁性能的影响

响，本研究以 $\text{Nd}_8\text{Fe}_{56}\text{B}_4$ 超胞作为基础模型，采用第一性原理计算方法构建不同掺杂体系。图 1 展示了未掺杂结构、单原子掺杂结构及双原子掺杂结构的原子模型。

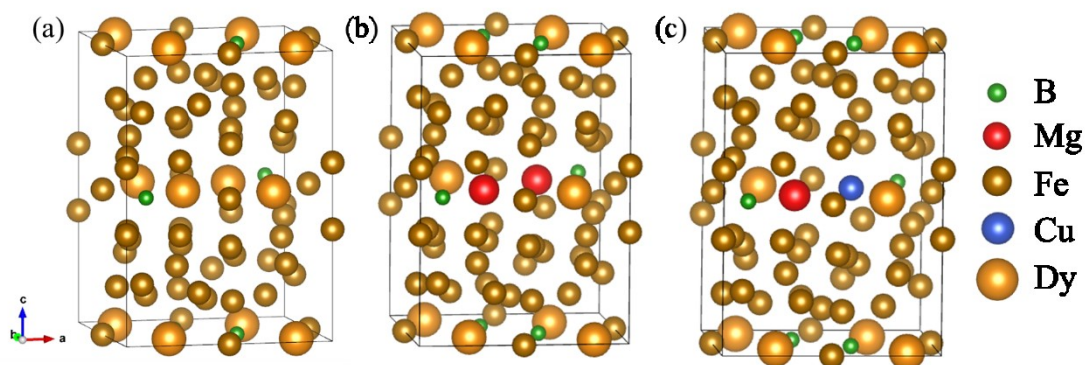


图 1 $\text{Nd}_8\text{Fe}_{56}\text{B}_4$ 基体系的原子结构示意图。(a) 未掺杂的 $\text{Nd}_8\text{Fe}_{56}\text{B}_4$ 模型；(b) 单原子掺杂结构 $\text{Nd}_8\text{Mg}_2\text{Fe}_{56}\text{B}_4$ ，其中两枚 Mg 原子取代 Nd 原子；(c) 双原子掺杂结构 $\text{Nd}_8\text{CuMgFe}_{56}\text{B}_4$ ，其中 Cu 与 Mg 分别取代两个 Nd 原子。绿色、红色、金色与蓝色球分别表示 B、Nd、Fe 与掺杂原子 (Mg 或 Cu)

Fig.1 Atomic structure diagrams of the $\text{Nd}_8\text{Fe}_{56}\text{B}_4$ based system. (a) Undoping $\text{Nd}_8\text{Fe}_{56}\text{B}_4$ model; (b) single-atom doping structure $\text{Nd}_8\text{Mg}_2\text{Fe}_{56}\text{B}_4$, where two Mg atoms replace Nd atoms; (c) diatomic doping structure $\text{Nd}_8\text{CuMgFe}_{56}\text{B}_4$, where Cu and Mg replace two Nd atoms, respectively. Green, red, gold, and blue spheres represent B, Nd, Fe, and dopant atoms (Mg or Cu), respectively

在未掺杂体系（图 1a）中，Nd、Fe 和 B 分别分布于典型的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶体结构中，其中 Nd 原子位于 A 位。为了探究 A 位替代对电子态分布与磁矩耦合的调控作用，本研究首先进行了单原子掺杂设计（图 1b），两个 Mg 原子取代 Nd 原子，构建 $\text{Nd}_6\text{Mg}_2\text{Fe}_{56}\text{B}_4$ 模型，用于分析掺杂元素对体系磁性的调控机制。进一步地，为考察不同掺杂元素之间的协同效应，构建了双原子掺杂模型（图 1c），以一个 Cu 原子和一个 Mg 原子共同替代 Nd 位形成 $\text{Nd}_6\text{CuMgFe}_{56}\text{B}_4$ 结构。这种单/双掺杂模型的构建，不仅有助于分析掺杂元素在晶格中的分布与局域环境变化，同时能够揭示不同元素在电子结构调制及磁交换作用中的耦合效应。

为了深入理解 NdFeB 体系中各原子在晶体结构中的分布规律及其对磁性的潜在影响，本研究对 $\text{Nd}_8\text{Fe}_{56}\text{B}_4$ 模型进行了空间群对称性分析。对称性分析结果表明，该结构属于 $P4_2/mnm$ 空间群，体系中不同类型的原子占据若干不等价的对称性位

置(Wyckoff), 如图 2 所示。其中, Nd 原子分布于 $2f$ 位和 $4g$ 位, 分别处于晶格中不同的稀土层; Fe 原子占据 $16k1$ 、 $16k2$ 、 $8j1$ 、 $8j2$ 、 $4e$ 、 $4c$ 等六类不等价位置; B 原子位于 $4g$ 位。其中, 位于 $2f$ 位的 Nd 原子处于稀土层区域, 局域环境相对开放, 其 $4f$ 电子与 Fe 的 $3d$ 电子之间存在较强的间接交换耦合, 是体系磁晶各向异性的主要来源; 而 $4g$ 位的 Nd 原子被 Fe 原子紧密包围, 晶场约束更强, 对整体磁化方向的贡献相对较弱。已有文献与结构稳定性计算表明, 掺杂元素优先取代 Nd 的 $2f$ 位, 这是由于该位点配位环境更为开放、形成能更低, 且能更显著地调控电子耦合与磁各向异性。因此, 本研究在构建单原子及双原子掺杂模型时, 均以取代 $2f$ 位 Nd 原子为基本原则, 以保证体系的结构稳定性与物理合理性。

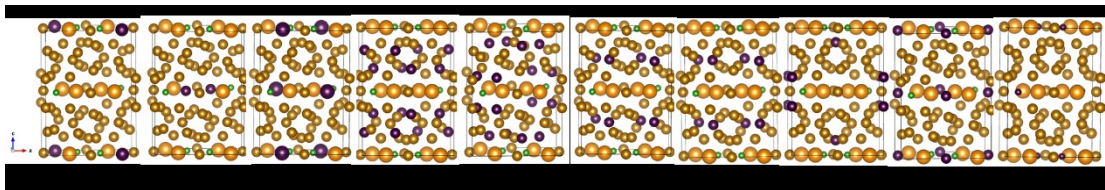


图 2 $\text{Nd}_6\text{Mg}_2\text{Fe}_{56}\text{B}_4$ 晶体结构中所有原子的对称性位置分布示意图。紫色球表示通过空间群对称性分析得到的不同类型的 Nd 原子 ($2f$ 和 $4g$ 位置), 掺杂原子 M ($2f$), Fe 原子 (分布于 $16k1$ 、 $16k2$ 、 $8j1$ 、 $8j2$ 、 $4e$ 、 $4c$ 等不同对称性位置) 和 B 原子 ($4g$)

Fig. 2 Schematic illustration of the symmetry position distribution of all atoms in the $\text{Nd}_6\text{Mg}_2\text{Fe}_{56}\text{B}_4$ crystal structure. Purple spheres represent different types of Nd atoms (at $2f$ and $4g$ positions) obtained through space group symmetry analysis, dopant atom M (at $2f$), Fe atoms (distributed at various symmetry positions including $16k1$, $16k2$, $8j1$, $8j2$, $4e$, $4c$, etc.), and B atoms (at $4g$)

在图 2 中, 紫色球体表示通过对称性分析区分出的不同类 Nd、M、Fe 和 B 原子。通过这种分类, 可以清晰识别各类原子的空间分布及局域环境差异, 为后续分析不同原子类型的自旋极化、局域磁矩贡献以及自旋耦合模式提供结构依据, 从而揭示不同掺杂元素对 Nd 位局域磁性及 Nd-Fe 交换作用的调控机制。

在 NdFeB 掺杂研究中, 既有研究涉及 Nd 位和 Fe 位的替代掺杂, 掺杂位置的选择主要参考文献^{[35]-[38]}。为了进一步验证本研究中掺杂位点的合理性, 我们对

Nd₈Fe₅₆B₄中各 Wyckoff 位置的单原子掺杂形成能进行了系统计算。掺杂形成能计算公式如下:

$$E_f = E_{doped} - E_{host} - E_{D_atom} + E_{M_atom}$$

其中, E_f 为掺杂形成能, E_{host} 为 Nd₈Fe₅₆B₄ 总能, E_{D_atom} 为掺杂原子能量, E_{M_atom} 为被替换的原子能量。 E_{D_atom} 和 E_{M_atom} 均通过对应单质晶胞的总能除以原子数获得。

下表展示了单原子掺杂所有 Nd 和 Fe 的 Wyckoff 下的 E_f :

表 1 不同元素在 Nd₈Fe₅₆B₄的 Wyckoff 的 E_f (eV)

Tab.1 E_f (eV) of Wyckoff for different elements in Nd₈Fe₅₆B₄

掺杂元素	Nd <i>4f</i>	Nd <i>4g</i>	Fe <i>16k1</i>	Fe <i>16k2</i>	Fe <i>8j1</i>	Fe <i>8j2</i>	Fe <i>4e</i>	Fe <i>4c</i>
Cu	-10.49	-10.59	-8.00	-7.41	-10.13	-8.38	-7.56	-8.32
	(0.09)	(0.00)	(2.59)	(3.18)	(0.46)	(2.21)	(3.03)	(2.27)
Dy	-12.59	-10.90	-7.81	-9.84	-9.66	-9.82	-12.09	-8.70
	(0.00)	(1.69)	(2.78)	(2.75)	(2.94)	(2.77)	(0.50)	(3.89)
Mg	-15.42	-12.56	-14.99	-13.60	-14.05	-13.43	-13.33	-12.53
	(0.00)	(2.86)	(0.43)	(1.82)	(1.38)	(1.99)	(2.09)	(2.89)
Ni	-7.21	-7.01	-5.29	-4.34	-5.59	-3.80	-3.36	-6.26
	(0.00)	(0.19)	(1.92)	(2.87)	(1.62)	(3.41)	(3.85)	(0.95)
Zn	-17.19	-14.65	-13.29	-13.43	-12.52	-15.75	-13.05	-13.36
	(0.00)	(2.54)	(3.90)	(3.76)	(4.68)	(1.44)	(4.14)	(3.83)

表 1 给出了 Cu、Dy、Mg、Ni 和 Zn 五种元素在 Nd₈Fe₅₆B₄八个不等价 Wyckoff 位置的掺杂形成能 E_f , 表中主数值为掺杂体系的绝对形成能, 括号内数值为该构型相对于同元素最稳定掺杂位的能量差。所有元素在各晶位的形成能均为负值,

表明这五种元素在 $\text{Nd}_8\text{Fe}_{56}\text{B}_4$ 的不同 Wyckoff 位均具备热力学可行性。从优先占位倾向来看, Dy、Mg、Ni 和 Zn 的最稳定掺杂位均为 Nd $4f$ 位(相对能量差为 0.00 eV); 而 Cu 的最优掺杂位为 Nd $4g$ 位, 但 $4g$ 与 $4f$ 位的能量差仅为 0.092 eV, 说明 Cu 也可以容易地掺入 Nd $4f$ 位。相比之下, 所有元素在 Fe 位的相对能量普遍高于 Nd 位, 表明五种掺杂元素更倾向于占据 Nd 晶格位而非 Fe 位。这些结果为后续分析掺杂元素对 $\text{Nd}_8\text{Fe}_{56}\text{B}_4$ 磁性能的调控机制提供了关键的占位依据, 同时也验证了本文所选掺杂位点的合理性, 即掺杂原子最可能占据 A 位(Nd 位)。

为分析不同元素掺杂对 $\text{Nd}_8\text{Fe}_{56}\text{B}_4$ 体系磁性的影响, 计算了未掺杂体系及 Mg、Ni、Cu、Zn、Dy 掺杂后体系的自旋磁矩(表 2)。未掺杂体系中, Nd 的磁矩约为 $-3.3 \mu_B$ (与 Fe 反平行), Fe 的磁矩在 $1.96\text{--}2.70 \mu_B$ 之间, 显示典型的亚铁磁耦合特征, 总磁矩为 $104.234 \mu_B$ 。

表 2 不同单原子掺杂体系 ($\text{Nd}_6\text{Mg}_2\text{Fe}_{56}\text{B}_4$) 中各对称性原子的自旋磁矩及总磁矩

Tab. 2 In different single-atom doping systems ($\text{Nd}_6\text{Mg}_2\text{Fe}_{56}\text{B}_4$), the spin magnetic moments and total magnetic moments of symmetry atoms

分子式	$\text{Nd}_8\text{Fe}_{56}\text{B}_4$	$\text{Nd}_6\text{Dy}_2\text{Fe}_{56}\text{B}_4$	$\text{Nd}_6\text{Mg}_2\text{Fe}_{56}\text{B}_4$	$\text{Nd}_6\text{Ni}_2\text{Fe}_{56}\text{B}_4$	$\text{Nd}_6\text{Cu}_2\text{Fe}_{56}\text{B}_4$	$\text{Nd}_6\text{Zn}_2\text{Fe}_{56}\text{B}_4$
Nd $2f$	-3.391	-3.387	-3.399	-3.381	-3.394	-3.4
M $2f$	-3.391	-0.471	-0.036	0.833	0.06	0.06
Nd $4g$	-3.335	-3.387	-3.337	2.767	-3.339	-0.265
Fe $16k1$	2.359	2.352	2.369	2.3663	2.394	2.36
Fe $16k2$	2.246	2.280	2.249	2.273	2.259	2.252
Fe $8j1$	2.348	2.275	2.35	2.36	2.403	2.344
Fe $8j2$	2.695	2.686	2.712	2.732	2.731	2.721
Fe $4e$	1.959	2.028	2.036	2.095	2.081	2.054
Fe $4c$	2.48	2.447	2.462	2.431	2.45	2.428
B $4g$	-0.166	-0.176	-0.172	-0.184	-0.171	-0.177
Total (μ_B)	104.234	109.714	111.477	138.301	113.083	123.537

为了更清晰地分析不同元素掺杂对 $\text{Nd}_8\text{Fe}_{56}\text{B}_4$ 磁矩变化的影响, 我们对各掺杂体系的态密度进行了详细研究。图 3(a) 展示了 $\text{Nd}_8\text{Fe}_{56}\text{B}_4$ 的总态密度 (TDOS) 及各元素的投影

态密度 (PDOS), 每个子图右上角标注了对应的化学式, 图中虚线表示费米能级 (0 eV)。

在费米能级以下, Nd 元素的自旋向下态密度 (Nd down) 明显大于自旋向上态密度 (Nd up), 而 Fe 元素的自旋向上态密度 (Fe up) 显著高于自旋向下态密度 (Fe down), 表明 Nd 与 Fe 存在反铁磁耦合。图中箭头标出了 Nd down 和 Fe down 的对应峰位, 两者能量相同但自旋方向相反, 进一步验证了 Nd 与 Fe 的自旋反平行关系。图 3(b - f) 分别显示了掺杂 Dy、Mg、Ni、Cu 和 Zn 后 $\text{Nd}_6\text{M}_2\text{Fe}_{56}\text{B}_4$ 的 DOS。除 Ni 掺杂外, 其他掺杂体系中费米能级以下 Nd down 的 PDOS 占比仍大于 Nd up, 且 Nd 的 PDOS 相对于费米能级的位置变化不显著, 说明这些掺杂对 $\text{Nd}_6\text{Fe}_{56}\text{B}_4$ 的磁性影响不大, 与我们计算的原子磁矩结果一致。相比之下, Ni 掺杂导致 PDOS 翻转: Nd up 的态密度下移至费米能级以下, Nd down 上移至费米能级以上, 表明 Nd 从原先的反铁磁耦合转变为与 Fe 的铁磁耦合。这一点在 Nd 4*g* 位的原子磁矩变化中也得到体现, 其磁矩由 $-3.335 \mu_{\text{B}}$ 变为 $+2.767 \mu_{\text{B}}$ 。此外, 从图 3(d) 可见, Ni up 在 -1 eV 附近出现明显峰值, 接近费米能级, 表明 Ni 3*d* 与 Nd 4*f* 轨道存在一定耦合, 使 $\text{Nd}_6\text{Ni}_2\text{Fe}_{56}\text{B}_4$ 的总磁矩显著提升。

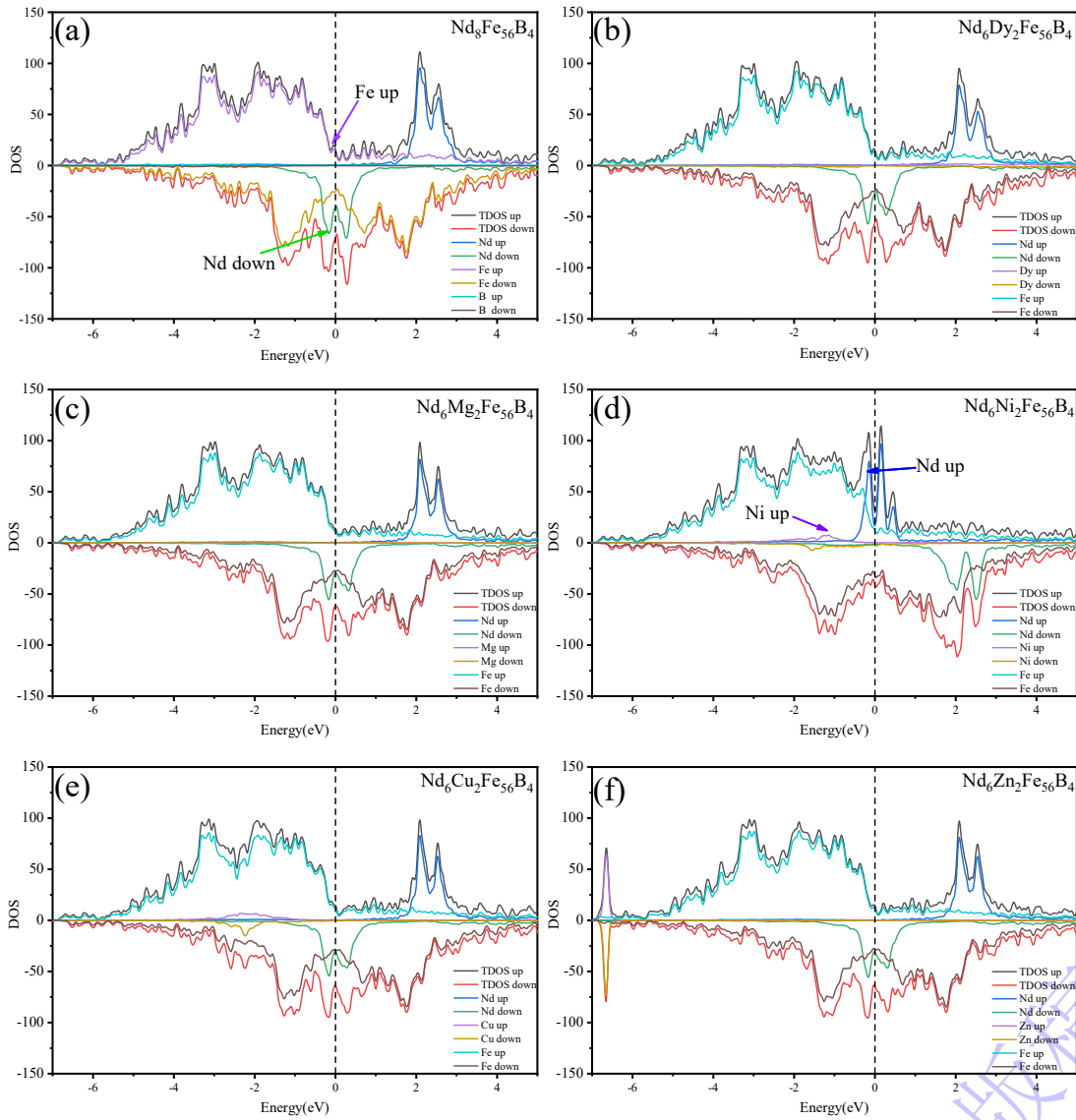


图 3. 未掺杂及不同单原子掺杂 $\text{Nd}_6\text{M}_2\text{Fe}_{56}\text{B}_4$ ($\text{M} = \text{Dy}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) 体系的自旋投影态密度图。(a) 未掺杂 $\text{Nd}_8\text{Fe}_{56}\text{B}_4$ 的基准 DOS, 包括 Nd、Fe 和 B 的总态密度及投影态密度; (b - f) 不同掺杂体系中 Nd、掺杂原子 M 及 Fe 的投影态密度。

Fig. 3 Spin-projected density of states (DOS) for $\text{Nd}_6\text{M}_2\text{Fe}_{56}\text{B}_4$ systems with and without single-atom doping ($\text{M} = \text{Dy}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$). (a) DOS of the undoped $\text{Nd}_8\text{Fe}_{56}\text{B}_4$, showing the total and element-projected DOS for Nd, Fe, and B. (b - f) DOS of the doped systems, showing the contributions from Nd, the dopant M, and Fe.

在单原子掺杂的基础上, 为进一步探究不同元素间的协同作用及其对 NdFeB 体系磁性的综合影响。通过构建 $\text{Nd}_6\text{MNFe}_{56}\text{B}_4$ ($\text{M}, \text{N} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Zn}$) 双原子掺杂模型, 并计算了各对称性原子的自旋磁矩, 结果如表 3 所示。可以看出, 双掺杂不仅改变了 Nd 子晶格的局域磁矩分布, 同时对 Fe 子晶格的自旋极化也产生了明显调制效应。

与未掺杂体系 ($\text{Nd}_8\text{Fe}_{56}\text{B}_4$) 相比, 所有双掺杂体系的总磁矩均显著提升, 表明不同掺杂元素之间存在一定的协同增强效应。其中, $\text{Nd}_6\text{CuNiFe}_{56}\text{B}_4$ 体系的总磁矩最高, 达到 $119.620 \mu_B$, 相较于未掺杂体系 $\text{Nd}_8\text{Fe}_{56}\text{B}_4$ 提升约 15%。具体来看, Cu 和 Ni 掺杂原子分别获得约 $0.058 \mu_B$ 与 $0.698 \mu_B$ 的局域磁矩, 且 Nd $4g$ 位点的反向磁矩明显减弱, 结果表明, 掺杂的 $3d$ 元素通过轨道杂化优化了电子自旋分布, 从而减弱了 Nd 局域磁矩与 Fe 磁矩平行排列的趋势。

表 3 不同双原子掺杂体系 ($\text{Nd}_6\text{M}_1\text{NiFe}_{56}\text{B}_4$) 中各对称性原子的自旋磁矩及总磁矩
Tab.3 Self-spin magnetic moments and total magnetic moments of each symmetry atom in different diatomic doping systems ($\text{Nd}_6\text{M}_1\text{NiFe}_{56}\text{B}_4$)

分子式	$\text{Nd}_8\text{Fe}_{56}\text{B}_4$	$\text{Nd}_6\text{CuMgFe}_{56}\text{B}_4$	$\text{Nd}_6\text{CuNiFe}_{56}\text{B}_4$	$\text{Nd}_6\text{CuZnFe}_{56}\text{B}_4$	$\text{Nd}_6\text{MgZnFe}_{56}\text{B}_4$	$\text{Nd}_6\text{NiMgFe}_{56}\text{B}_4$	$\text{Nd}_6\text{NiZnFe}_{56}\text{B}_4$
Nd $2f$	-3.391	-3.394	-3.396	-3.416	-3.398	-3.389	-3.389
M1 $1f$	-3.391	0.058	0.058	0.056	-0.061	-0.035	-0.035
N1 $1f$	-3.391	-0.036	0.698	-0.059	-0.037	0.718	0.718
Nd $4g$	-3.335	-1.814	-1.814	-3.33	-3.338	-3.342	-3.342
Fe $16k1$	2.359	2.369	2.386	2.385	2.372	2.387	2.387
Fe $16k2$	2.246	2.248	2.26	2.255	2.252	2.259	2.259
Fe $8j1$	2.348	2.365	2.401	2.385	2.359	2.385	2.385
Fe $8j2$	2.695	2.718	2.728	2.724	2.713	2.723	2.723
Fe $4e$	1.959	2.06	2.086	2.059	2.032	2.062	2.062
Fe $4c$	2.48	2.455	2.473	2.48	2.465	2.48	2.48
B $4g$	0.166	0.174	0.172	0.173	0.173	0.17	0.17
Total (μ_B)	104.234	117.884	119.62	112.411	111.616	113.219	113.316

为了定量分析双原子掺杂对 $\text{Nd}_8\text{Fe}_{56}\text{B}_4$ 磁性的影响, 我们对双原子掺杂体系的 DOS 进行了详细计算。图 4(a - d) 展示了所有双原子掺杂体系 $\text{Nd}_6\text{M}_2\text{Fe}_{56}\text{B}_4$ 的 DOS, 每个子图右下角标注了对应的化学式。

在 $\text{Nd}_6\text{CuMgFe}_{56}\text{B}_4$ 和 $\text{Nd}_6\text{CuNiFe}_{56}\text{B}_4$ 的 DOS 中 (图 4(a - b)), 可以观察到在费米能级以下, Nd up 和 Nd down 的态密度均有一定占据, 其中 Ni down 的占据略大于 Ni up。与未掺杂 $\text{Nd}_8\text{Fe}_{56}\text{B}_4$ 中 Nd up 的态密度相比, 这两种双原子掺杂体系中 Nd up 的占据有所增加, 表明 Nd down 自旋的磁矩有所减弱, 从而导致 Nd

down 的磁矩略有降低。计算结果显示, Nd $4g$ 位的磁矩由 $-3.335 \mu_B$ 降至 $-1.814 \mu_B$, 与表 2 中各原子磁矩的计算结果一致。这一变化是 $\text{Nd}_6\text{CuMgFe}_{56}\text{B}_4$ 和 $\text{Nd}_6\text{CuNiFe}_{56}\text{B}_4$ 总磁矩略高于 $\text{Nd}_6\text{Fe}_{56}\text{B}_4$ 的主要原因。分析其机制可知, 掺杂的 Cu 和 Mg 或 Cu 和 Ni 在费米能级附近存在一定的态密度占据。特别是在 $\text{Nd}_6\text{CuNiFe}_{56}\text{B}_4$ 中, Cu 和 Ni 的自旋向上态密度占据均大于自旋向下态密度, 使其磁矩方向与 Fe 保持一致, 进而增强了体系总磁矩。这主要源于 Cu 和 Ni 的 $3d$ 轨道与 Fe 的 $3d$ 以及 Nd 的 $4f$ 轨道存在耦合, 导致 Nd 的反平行磁矩有所减弱, 同时 Cu 和 Ni 的磁矩方向与 Fe 相同, 从而提升了整体磁性。对于其他双原子掺杂体系 (图 4(c - e)), 掺杂元素未能明显削弱 Nd 与 Fe 的反平行自旋耦合, 其对总磁矩的提升主要来自掺杂原子自身磁矩的减小, 因此总磁矩的增强效果相对较弱。

录用稿件, 非最终出版稿

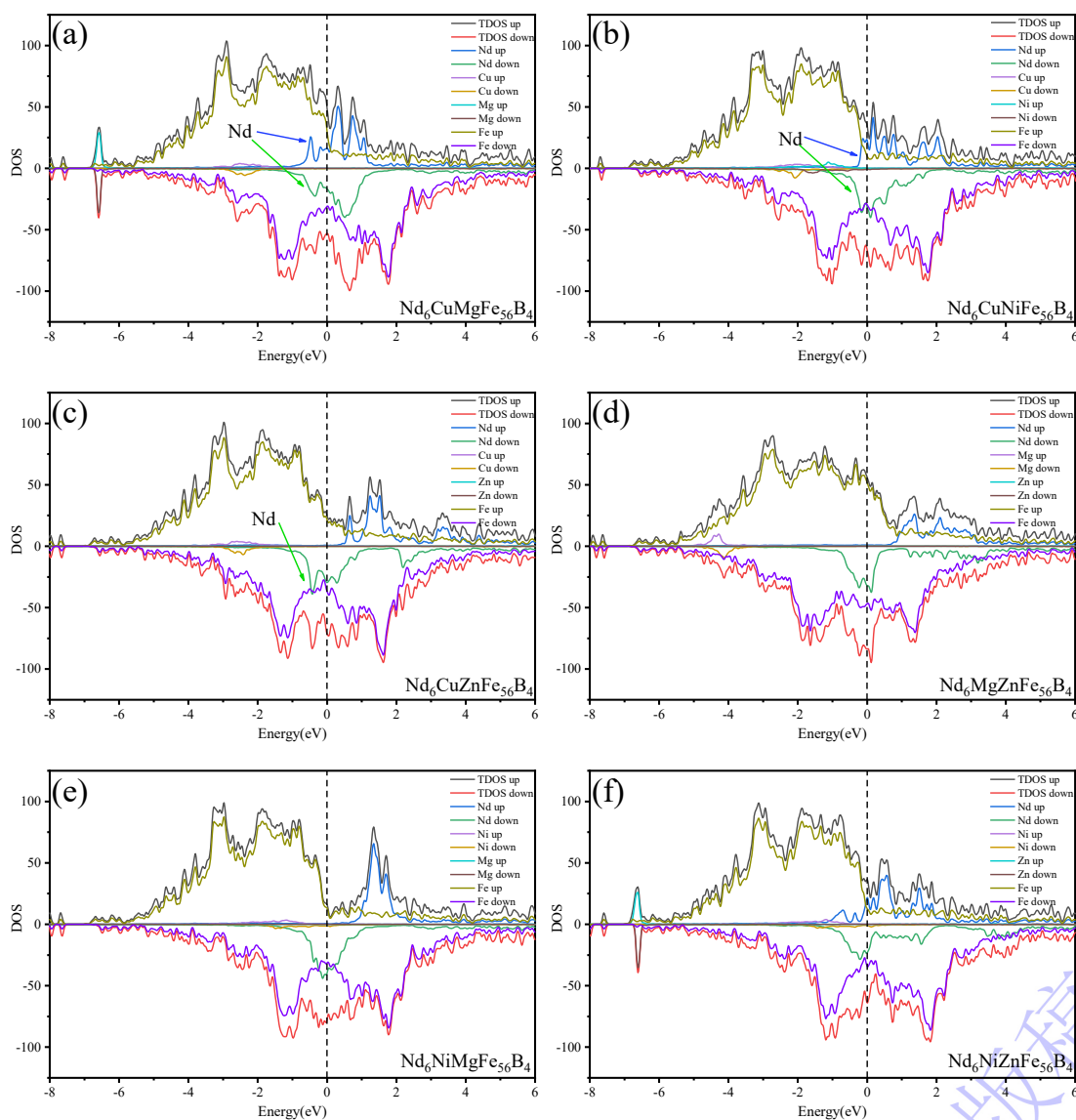


图 4 不同双原子掺杂体系 $\text{Nd}_6\text{MnFe}_{56}\text{B}_4$ 自旋投影态密度图。(a) $\text{Nd}_6\text{CuMgFe}_{56}\text{B}_4$, (b) $\text{Nd}_6\text{CuNiFe}_{56}\text{B}_4$, (c) $\text{Nd}_6\text{CuZnFe}_{56}\text{B}_4$, (d) $\text{Nd}_6\text{MgZnFe}_{56}\text{B}_4$, (e) $\text{Nd}_6\text{NiMgFe}_{56}\text{B}_4$, (f) $\text{Nd}_6\text{NiZnFe}_{56}\text{B}_4$

Fig.4 Spin-resolved density of states for different binary doping systems $\text{Nd}_6\text{MnFe}_{56}\text{B}_4$. (a) $\text{Nd}_6\text{CuMgFe}_{56}\text{B}_4$, (b) $\text{Nd}_6\text{CuNiFe}_{56}\text{B}_4$, (c) $\text{Nd}_6\text{CuZnFe}_{56}\text{B}_4$, (d) $\text{Nd}_6\text{MgZnFe}_{56}\text{B}_4$, (e) $\text{Nd}_6\text{NiMgFe}_{56}\text{B}_4$, (f) $\text{Nd}_6\text{NiZnFe}_{56}\text{B}_4$

综合分析表明，双原子掺杂可通过以下两种机制增强体系磁性：（1）过渡金属元素(Cu、Mg 和 Cu、Ni)通过削弱 Nd 的自旋反向磁矩，提升体系总磁矩；（2）掺杂金属元素通过调节电子填充与局域晶场，减少与 Fe 元素的反平行耦合，从而间接增强总磁化强度。因此，双原子掺杂实现了电子结构调节与自旋耦合强化的协同效应，尤其是 Cu-Ni 共掺体系表现出最佳的磁化增强效果。

从表 2 与表 3 的结果对比可见，双原子掺杂体系的总磁矩整体高于未掺杂体

系，但其增强幅度并未普遍超过单原子掺杂，表明协同效应并非线性叠加，而与掺杂元素间的电子结构匹配密切相关。例如， $\text{Nd}_6\text{Ni}_2\text{Fe}_{56}\text{B}_4$ 体系的总磁矩最高 ($138.301 \mu_B$)，而双原子掺杂体系 $\text{Nd}_6\text{CuNiFe}_{56}\text{B}_4$ 的总磁矩为 $119.620 \mu_B$ ，明显低于 Ni 单掺体系，说明 Cu 的引入削弱了 Ni 对 Nd 的自旋极化的翻转作用。Cu 的 $3d$ 壳层更接近填满态，电子局域性较强，导致 Cu-Nd 之间的 $3d-4f$ 杂化减弱，从而部分抵消了 Ni 掺杂对 Nd $4g$ 自旋磁矩的影响。总体来看，Ni 单掺体系磁化强度最强，Cu-Ni 双掺体系表现次之，其余轻元素协同掺杂体系呈中等增强效果。

3.2 $\text{Nd}_6\text{Fe}_{56}\text{B}_4$ 结构磁晶取向调控

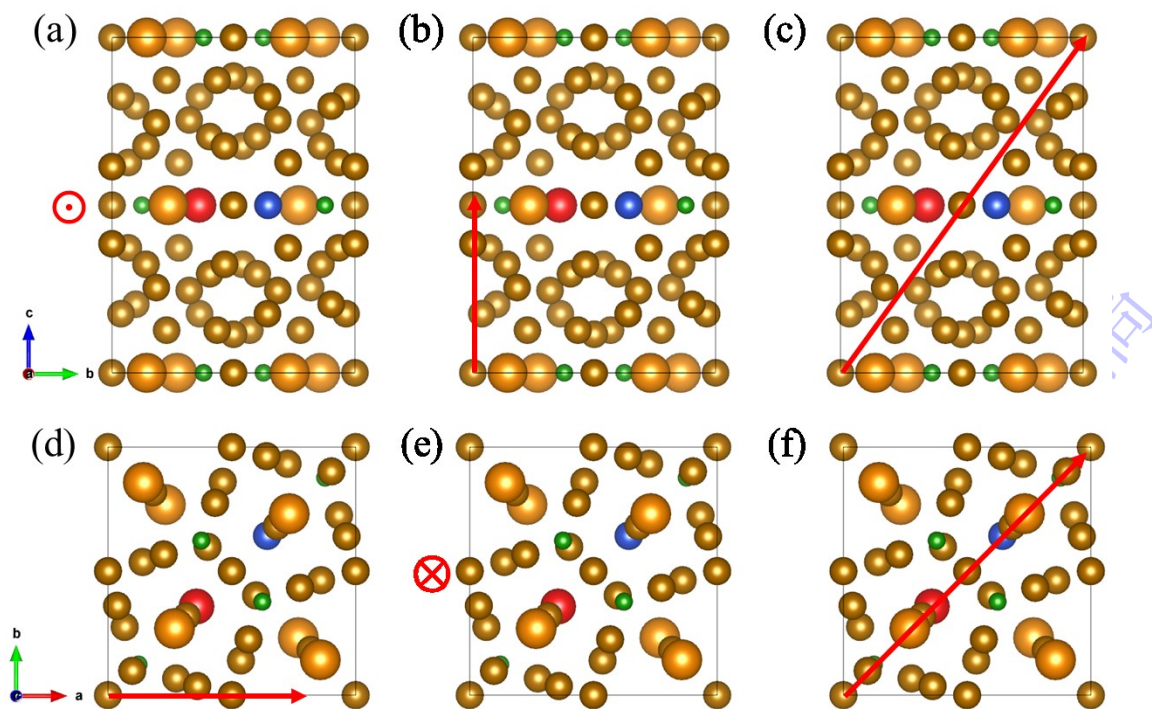


图 5 $\text{Nd}_6\text{CuMgFe}_{56}\text{B}_4$ 晶体在三种磁化方向下的磁晶方向示意图。(a-c) 分别为 $[100]$ 、 $[001]$ 和 $[111]$ 方向的正视图；(d-f) 为相应的俯视图。红色箭头表示磁化方向，红色“ \odot ”与“ \otimes ”符号分别表示磁矩指向纸面外和纸面内

Fig.5 Illustration of magnetic crystal directions for $\text{Nd}_6\text{CuMgFe}_{56}\text{B}_4$ crystal under three magnetization orientations. Figures (a-c) represent the front views for the $[100]$, $[001]$, and $[111]$ directions; respectively, while figures (d-f) depict the corresponding top views. Red arrows indicate the direction of magnetization, with the red " \odot " and " \otimes " symbols representing the magnetic moment pointing out of and into the plane of the paper, respectively

以Nd₆CuMgFe₅₆B₄为例，图5展示了晶体在不同磁化取向下的磁晶方向示意图，用以说明磁晶各向异性性能(MAE)计算中所考虑的三种磁化方向。图5(a-c)分别为[100]、[001]和[111]方向的正视图，图5(d-f)为相应的俯视图。红色箭头表示磁化方向的取向，其中红色“⊙”符号表示磁矩指向纸面外，红色“⊗”符号表示磁矩指向纸面内。三种取向对应晶体不同主轴方向的磁化情况：其中[100]方向沿a轴，[001]方向沿c轴，而[111]方向则沿体对角线方向。通过对比不同磁化方向下体系的总能量，可以确定其易磁化方向和磁晶各向异性性能的大小。

表 4 不同单原子掺杂 Nd₆M₂Fe₅₆B₄ 体系在三种磁化方向[100]、[001]和[111]下的相对磁晶各向异性性能（单位：meV/cell）。表中 0 表示该方向为体系的易磁化方向，其他数值为相对于易轴方向的能量差

Tab. 4 Relative crystal anisotropy energy (in meV/cell) with various single-atom doping Nd₆M₂Fe₅₆B₄ systems under three magnetization directions [100], [001], and [111]. In the table, 0 indicates that the direction is the easy magnetization direction of the system, while other values represent the energy difference relative to the easy axis direction

单原子掺杂分子式	[100]相对磁晶异性性能 (meV/cell)	[001]相对磁晶异性性能 (meV/cell)	[111]相对磁晶异性性能 (meV/cell)
Nd ₆ Fe ₅₆ B ₄	18.27470707	18.39644414	0
Nd ₆ Dy ₂ Fe ₅₆ B ₄	0	5.57727659	5.45747529
Nd ₆ Mg ₂ Fe ₅₆ B ₄	4.54940274	4.11138429	0
Nd ₆ Ni ₂ Fe ₅₆ B ₄	56.12029488	56.0879099	0
Nd ₆ Cu ₂ Fe ₅₆ B ₄	50.81817841	51.7530616	0
Nd ₆ Zn ₂ Fe ₅₆ B ₄	7.74682339	7.18533748	0

结合图 5 所示的磁化方向示意图与表 4 的计算结果，可以明显看出不同掺杂元素对 Nd₆Fe₅₆B₄ 体系磁晶各向异性性能 (MAE) 的影响规律。未掺杂体系的易磁化方向为 [111]，表明其具有中等强度的磁各向异性，[111]方向对应能量最低，

为最定方向。该结果不仅与以往文献中实验测得的磁易轴方向一致，其能量与文献报道的数量级相符^[39]，同时与图 5 中红色箭头所示的磁矩沿晶胞体对角线的取向相符合。掺杂 Cu 和 Ni 后，体系的 MAE 显著增强，[100]和[001]方向的相对能量分别达到 50.82 meV/cell、 51.75 meV/cell 和 56.12 meV/cell、56.09 meV/cell，表明体系对磁化方向更为困难。相反，Mg 和 Dy 掺杂后，MAE 显著降低，此外 Dy 掺杂使易轴转为[100]，表明其磁各向异性显著削弱，这说明 Dy 的 $4f$ 态减弱了局域磁矩，导致易磁轴发生偏转。Zn 掺杂体系表现出中等强度的各向异性，[100]、[001]相对能量为 7.75 meV/cell 、7.19 meV/cell，易轴仍为 [111]，反映出 Zn 的 $3d$ 满壳层电子仅通过电荷转移微弱影响 Fe 和 Nd 的磁化行为。综上所述，Ni 和 Cu 掺杂显著增强了 $\text{Nd}_8\text{Fe}_{56}\text{B}_4$ 的磁晶各向异性性能，Dy 和 Mg 掺杂削弱各向异性甚至改变易轴取向，而 Zn 掺杂处于中等水平，表明掺杂元素的电子结构和与 Fe/Nd 的杂化强度是决定磁晶各向异性性能的关键因素。

表 5 双原子掺杂 $\text{Nd}_8\text{MnFe}_{56}\text{B}_4$ 三种磁化取向 [100]、[001]、[111] 下的相对磁晶各向异性性能 (单位: meV/cell)。表中 0 表示对应方向为易磁化方向，其余数值为相对于易轴的能量差

Fig. 5 Relative crystal anisotropy energy (in meV/cell) for binary doping systems $\text{Nd}_8\text{MnFe}_{56}\text{B}_4$ systems under three magnetization directions [100], [001], and [111]. In the table, 0 indicates that the direction is the easy magnetization direction of the system, while other values represent the energy difference relative to the easy axis direction.

单原子掺杂分子式	[100] 相对磁晶异性性能 (meV/cell)	[001] 相对磁晶异性性能 (meV/cell)	[111] 相对磁晶异性性能 (meV/cell)
$\text{Nd}_8\text{CuMgFe}_{56}\text{B}_4$	6.5369877	2.98120059	0
$\text{Nd}_8\text{CuNiFe}_{56}\text{B}_4$	10.97066559	0	9.55116231
$\text{Nd}_8\text{CuZnFe}_{56}\text{B}_4$	4.06862961	5.35533903	0
$\text{Nd}_8\text{MgZnFe}_{56}\text{B}_4$	19.86481935	18.58626817	0
$\text{Nd}_8\text{NiMgFe}_{56}\text{B}_4$	12.78011339	6.88610434	0

表 5 展示了双原子掺杂 Nd₆MNFe₅₆B₄ 在 [100]、[001]、[111] 下的相对磁晶各向异性性能。整体看，易磁化方向（0 值）多数保持在 [111]，但含 Cu-Ni 共掺时出现易轴旋转至 [001] 的显著变化，这是由于 Cu-Ni 掺杂，导致 Nd 4*g* 与 Fe 反方向磁矩削弱，削弱了 Nd-Fe 之间的自旋交换耦合和自旋轨道耦合，从而导致易磁化方向的变化和磁性各向异性的减弱。Nd₆CuMgFe₅₆B₄ 与 Nd₆CuZnFe₅₆B₄ 的 MAE 较弱（[100]/[001] 仅 meV/cell，易轴为 [111]），表明 Cu 与 *s-p* 掺杂易改变磁易轴方向；而 Nd₆NiMgFe₅₆B₄ 和 Nd₆NiZnFe₅₆B₄ 保持 [111] 易轴且相对 [001]、[100] 轴向磁晶异性能量分别达 6.89meV/cell、12.78meV/cell 和 14.21meV/cell、15.54 meV/cell；值得注意的是 Nd₆MgZnFe₅₆B₄（[100] 和 [001] 磁晶以性能为 19.86 meV/cell 和 18.59 meV/cell，易轴 [111]）达到本组最强 MAE，与基准体系相当，说明两种轻金属的电荷调制对 Nd 元素和 Fe 元素的磁矩基本没有调控作用，与前文总磁矩一致。综上所述，不同掺杂元素可有效调节 Nd₆Fe₅₆B₄ 的磁晶各向异性性能，通过合理选择掺杂元素，可实现对体系磁性的有效调控。

4 结 论

本文基于第一性原理计算，系统探讨了 NdFeB 体系不同掺杂条件下的磁性调控机理，包括总磁矩演化、电子结构特征及磁晶各向异性性能（MAE）变化规律，通过对比未掺杂与单、双原子掺杂体系结果，揭示了掺杂元素在电子结构与自旋耦合中的作用机制。未掺杂 Nd₆Fe₅₆B₄ 为亚铁磁结构，Fe 3*d* 态主导磁矩，Nd 4*f* 态通过 4*f* - 3*d* 间接交换与 Fe 反平行耦合。单原子掺杂中，Ni 掺杂可反转 Nd 4*g* 位磁矩、增强与 Fe 3*d* 轨道耦合及自旋极化，显著提升总磁矩；其他元素掺杂对总磁矩影响有限。双原子掺杂通过减弱 Nd 4*f* - Fe 3*d* 反平行耦合、使掺杂原

子磁矩与 Fe 同向排列提升总磁矩，其中 Ni 相关组合增强效果最显著。MAE 计算表明，未掺杂体系易轴为[111]，具中等各向异性。单原子掺杂中，Cu、Ni 增强 MAE，Mg、Dy 削弱 MAE 且 Dy 使易轴转向[100]，Zn 掺杂易轴保持[111]；双原子掺杂多数易轴仍为[111]，Cu-Ni 共掺使易轴转向[001]且减弱各向异性，Nd₆MgZnFe₅₆B₄的 MAE 最强且与基准体系相当，掺杂元素电子结构及与 Nd 4f - Fe 3d 的杂化强度可有效调节体系 MAE，合理选择掺杂元素可实现对体系磁性的有效调控。研究表明，通过合理设计掺杂元素组合，可实现对 NdFeB 永磁材料磁矩与磁晶各向异性的精确调控，为高性能稀土永磁材料的电子结构优化提供理论依据。

参考文献

- [1] Liu Z W, He J Y, Ramanujan R J 2021 *Mater Des.* **209** 110004
- [2] Coey J M D 2020 *Engineering* **6** 191
- [3] Jin Z H, Jin L, Ding G F, Guo S, Zheng B, Fan S N, Wang Z X, Fan X D, Zhu J H, Chen R J, Yan A R, Pan J, Liu X C 2023 *Chin. Phys. B* **32** 591
- [4] Wang Z, Zhang S Y, Wang j, Zhang M, Chen Y Z, Li B H, Zhao T Y, Zhu M G, Hu F X, Shen B G, Li W 2025 *Acta Mater.* **292** 121031
- [5] Li Q, Cao S, Li Y H, Jing P, Lu X M, Ren K H, Dong S Z, Guo S, Chen R J, Yan A R 2025 *J. Rare Earths* **43** 971
- [6] Li J G, epehri-Amin H, Sasaki T, Ohkubo T, Hono K 2022 *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.* **69** 38
- [7] Opelt K, Lin C C, Schonfeldt M, Gassmann J, Yoon S, Gutfleisch O 2024 *Acta Mater.* **24** 119871
- [8] Jia Z, Li Y H, Yang X T, Cao S, Ding G F, Guo S, Fan X D, Xie Y H, Xiong

- Z W, Chen R J, Yan A R 2025 *Rare Met.* **44** 1267
- [9] Shi Z H, Hu X Z, Zhou H B, Tian Z Y, Hu F X, Chen Y Z, Sun Z G, Shen B G 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 163 (in Chinese) [史镇华, 胡新哲, 周厚博, 田正营, 胡凤霞, 陈允忠, 孙志刚, 沈保根 2025 物理学报 **74** 163]
- [10] Zhou T J, Chen J, Wang Q R, Pan W M, Huang Q F, Liu R H, Li M F, Xie G Q 2023 *J. Alloys Compd.* **937** 168368
- [11] Den C H, Yu Z H, Wang Y T, Kong S, Zhou C, Yang S 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 283 (in Chinese) [邓晨华, 于忠海, 王宇涛, 孔森, 周超, 杨森 2023 物理学报 **72** 283]
- [12] Li Z T, Xu H B, Liu F, Lai S R, Wu R J, Li Z B, Zhang Y Y Ma Q 2023 *Chin. Phys. B* **32** 107503
- [13] Zhou T J, Liu R H, Qu P P, Xie G F, Li M F, Zhong Z C 2022 *J. Mater. Res. Technol.* **20** 1391
- [14] Wang X, Zeng W W, Cui W B, Zheng J W, Lai J W, Tao Y M, Liao X F, Zhou Q 2025 *J. Alloys Compd.* **1040** 183465
- [15] Huang Y Z S, Li H, An X X, Quan W, Ji C S, Zheng Q, Du J 2025 *J. Alloys Compd.* **1019** 179226
- [16] Huang Q F, Jiang Q Z, Zhong K X, Liu R H, Shi D W, Fu G, Zhang Y J, Xu D Q, Chen D K, Zhong Z C 2025 *J. Rare Earths* **43** 2204
- [17] Jin J Y, Yan M, Chen W, Zhang W Y, Zhang Z H, Zhao Li Z, Bai G H, Greneche J M 2021 *Acta Mater.* **204** 116529
- [18] Huang Q F, Jiang Q Z, Shi Y, Rehman S U, Wei X, Wang R S, Zhang Y J, Xu D Q, Chen D K, Zhong Z C 2023 *J. Rare Earths* **41** 572

- [19] Wu Y P, Zhu M G, Shen P, Fang Y K, Sun Q S, Zhang L L, Wang C, Song X L, Zheng M, Li W 2023 *J. Mater. Res. Technol.* **24** 6369
- [20] Zhan H, Wang Y N, Peng C X, Yu J T, Wang Z L, Hu J K, Bai X Y, Luo Y, Wang L 2023 *J. Alloys Compd.* **945** 169303
- [21] Li Z X, Zhu M G, Song X L, Deng Z Q, Zhang D M, Wu X, An Z X, Sun Q S, Li W 2026 *J. Mater. Sci. Technol.* **245** 175
- [22] Li Y H, Fan X D, Zhi J, Fan L, Ding G F, Liu X C, Guo S, Zheng B, Cao S, Chen R J, Yan A R 2024 *Chin. Phys. B* **33** 713
- [23] Wang E H, Peng L X, Chen P Y, Wang M, Zeng W W, Xiao C H, Lu C F, Tang R H, Zheng Z G, Zhou Q 2022 *J. Magn. Magn. Mater.* **556** 169427
- [24] Li Z J, Wang X E, Li J Y, Li J, Wang H Z 2017 *J Magn Magn Mater.* **442** 62
- [25] Haskel D, Lang J C, Islam Z, Cady A, Srajer G, Veenendaal M V, Canfield P C 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 217207
- [26] Miyake T, Akai H 2018 *J. Phys. Soc. Jpn.* **87** 041009
- [27] Söderlind P, Turchi A E P, Landa A, Lordi V 2014 *J. Phys.: Condens. Matter* **26** 416001
- [28] Tsuchiura H, Yoshioka T, Novák P, Fischbacher J, Kovacs A, Schrefl T 2021 *Sci. Technol. Adv. Mater.* **22** 748
- [29] Kresse A G, Furthmüller B G 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [30] Kresse G, Hafne J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14251
- [31] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [32] Perdew, J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh

- D J Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [33] Streltsov S V, Khomskii D I 2020 *Phys. Rev. X.* **10** 031043
- [34] Yang H, Liang J, Cui Q 2023 *Nat. Rev. Phys.* **5** 43
- [35] Liu X B, Altounian Z 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 07A701
- [36] Liu W Q, Sun H, Yi X F, Liu X C, Zhang D T, Yue M, Zhang J X, 2010
J. Alloys Compd. **501** 67
- [37] Hirota K, Nakamura H, Minowa T, M. Honshima 2006 *IEEE Trans. Magn.*
42 2909
- [38] Yasutomi T, Shinji T, Yoshihiro G 2018 *Mater.* **4** 388
- [39] Susumu T, Hiroshi M, Hiroki T, Akimasa S, Martin D, Pavel N 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 07A702.

Study on the control effect of magnetocrystalline orientation of NdFeB metal doping*

ZENG Jia¹⁾²⁾ WANG Chao¹⁾³⁾ PENG Bo¹⁾ SUN Xiaojun²⁾ † YU Dunbo²⁾ † YAN Hui¹⁾

WANG Ruzhi¹⁾ †

1) (School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing
100124, China)

2) (Youyan Rare Earth (Rongcheng) Co., Ltd., Weihai 264300, China)

3) (Hebei Vocational and Technical University of Science and Technology, Xingtai 054000, China)

Abstract

With the expanding applications of NdFeB magnets, increasingly stringent requirements have been placed on their operational performance. Elemental doping is an effective approach to enhance these properties; however, the intrinsic microscopic mechanisms by which doping influences the magnetic moment and magnetocrystalline anisotropy remain unclear, limiting the development of high-performance, low-heavy-rare-earth NdFeB materials. In this work, first-principles calculations based

on density functional theory (DFT) were systematically performed using the VASP software package. A $\text{Nd}_8\text{Fe}_{56}\text{B}_4$ supercell was adopted as the model system, and single-atom doping at the Nd sites (A sites, $\text{Nd}_6\text{M}_2\text{Fe}_{56}\text{B}_4$, $\text{M} = \text{Mg, Ni, Cu, Zn, Dy}$) as well as dual-atom co-doping systems ($\text{Nd}_6\text{MNFe}_{56}\text{B}_4$, $\text{M, N} = \text{Mg, Ni, Cu, Zn, Dy}$) were constructed. For all configurations, total magnetic moments, spin-projected density of states, magnetocrystalline anisotropy energies, and easy magnetization axes were quantitatively calculated and analyzed in depth. The results show that Ni single doping can reverse the magnetic moment of Nd at the $4g$ site, leading to a substantial increase in the total magnetic moment of $\text{Nd}_6\text{Ni}_2\text{Fe}_{56}\text{B}_4$ to $138.301 \mu\text{B}$, whereas other single-element dopants have negligible impact on the total magnetic moment. The total magnetic moment is effectively enhanced in $\text{Nd}_6\text{CuMgFe}_{56}\text{B}_4$ and $\text{Nd}_6\text{CuNiFe}_{56}\text{B}_4$ due to the weakening of the Nd $4g$ magnetic moment and its coupling with Fe $3d$ orbitals induced by the dopants. Regarding magnetocrystalline anisotropy, Dy single doping reorients the easy axis from $[111]$ to $[100]$, while Cu-Ni co-doping induces a transition of the easy axis from $[100]$ to $[001]$ through synergistic elemental effects. Spin-projected density of states analyses confirm that the dopants modulate the hybridization between Fe $3d$ and Nd $4f$ orbitals, the local electronic states, and spin polarization near the Fermi level, thereby precisely controlling the evolution of magnetic moments and magnetocrystalline anisotropy. This study elucidates the intrinsic electronic mechanisms underlying doping-induced magnetic property modulation in NdFeB magnets, providing a reliable theoretical pathway and scientific guidance for the targeted design of high-performance NdFeB magnets with reduced reliance on heavy rare-earth elements..

Keywords: Neodymium-iron-boron magnets, First-principles calculations, dopant elements,

magnetic regulation

* Project supported by the Project Guangdong R&D Program in Key Fields (Grant No. 2024B0101080002) and the Shandong Provincial Natural Science Foundation (Grant No. ZR2025QC1210).

† Corresponding author. E-mail: wrz@bjut.edu.cn; sunxj@grirem.com; yudunbo@griam.cn
The first author. E-mail: zengjia@grinm.com