

过渡金属元素掺杂对 SmCo_3 合金结构和磁性能影响的第一性原理计算*

严志[†] 方诚 王芳 许小红[‡]

(山西师范大学化学与材料科学学院, 磁性分子与磁信息材料教育部重点实验室, 材料科学研究院, 太原 030031)

(2023年9月5日收到; 2023年10月30日收到修改稿)

在稀土永磁材料中, Sm-Co 基合金具有优异的高温磁性能, 是目前最有发展前景的永磁材料. 然而, 这些合金在高温环境的实际应用中, 由于其相对较低的饱和磁化强度和结构稳定性而受到限制. 本研究采用 Fe, Ni, Cu, Zr 作为代表的过渡金属元素, 通过第一性原理计算, 研究掺杂元素对 SmCo_3 合金结构稳定性、磁性能和电子结构的影响. 计算结果表明, 元素 Ni, Cu 和 Fe 的掺杂有利于提升 SmCo_3 体系结构稳定性, 而元素 Zr 的掺杂不利于体系结构稳定性. 磁性能计算表明, 掺杂非磁性元素在一定程度上会降低 SmCo_3 体系的总磁矩, 而掺杂磁性元素可以增大 SmCo_3 体系的总磁矩, 在 SmCo_3 体系中并不是掺杂所有的磁性元素都可以增大体系总磁矩, 并通过电子结构的分析阐明了其微观机制. 最后筛选出了过渡元素 Fe 有利于提升 SmCo_3 的磁性能和结构稳定性, 并在其原胞中掺杂原子百分比为 0—22.22% 范围内, 预测了其最佳掺杂原子百分比为 18.52%.

关键词: SmCo_3 型永磁合金, 第一性原理计算, 过渡元素掺杂, 综合磁性能

PACS: 75.50.Ww, 75.20.En, 76.30.Kg, 76.30.Fc

DOI: 10.7498/aps.73.20231436

1 引言

Sm-Co 基稀土永磁合金具有优异的高温磁性能, 被广泛应用于航空航天、新能源和国防军工等领域, 尤其是在工作温度超过 500 °C 的条件下有着无可替代的地位^[1-6]. 因此, 其从 1967 年^[7]发现至今得到了广泛的关注和研究. Sm-Co 基稀土永磁合金具有多种构型, 如 SmCo_3 , SmCo_5 和 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 等. SmCo_3 晶体结构可以由 SmCo_5 晶体结构通过 Sm 原子替代一些 Co 原子位点得到^[8], 其轴比 $c/a > 4.8$ ^[9], 具有较大的晶格各向异性, 有利于磁性能的提高. 但是由于其较低的饱和磁化强度^[10]限制了最大磁能积, 从而阻碍了实际应用.

前人的研究表明, 掺杂合金元素是增强 Sm-Co 基稀土永磁合金的稳定性和磁性能的理想途径之一^[11-14]. 实验方面, Guo 等^[15]采用 Mn 掺杂 SmCo_7 纳米晶结构, 发现 Mn 元素掺杂既可以提高结构稳定性, 又可以提升体系综合磁性能, 并探究出最佳掺杂浓度. Wang 等^[16]以 Fe, Ni 和 Nb 为掺杂元素, 发现元素 Fe 和 Ni 可以有效提高 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ 基纳米合金的综合磁性能. 理论计算方面, Das 等^[17]基于第一性原理计算, 在 SmCo_5 体系中用 Fe 替代 Co, 对不同浓度 Fe 掺杂 SmCo_5 合金的晶体结构稳定性、磁化强度和磁晶各向异性进行研究, 计算发现高浓度 Fe 的掺杂不利于晶体结构稳定性, 同时使磁晶各向异性性能下降, 但是可以提高体系的饱和磁化强度, Liu 和 Altounian^[18]也得出类似的结论.

* 国家重点研发计划 (批准号: 2022YFB3505301)、国家自然科学基金 (批准号: 12304148)、山西省自然科学基金 (批准号: 202203021222219) 和中国博士后科学基金 (批准号: 2023M731452) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: yanzhi@sxnu.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: xuxh@sxnu.edu.cn

Landa 等^[19]通过第一性原理计算,在 SmCo_5 体系中用 Fe 替代大部分 Co 并使用 Ni 作为热力学稳定剂,产生了具有优异磁性的 SmCoNiFe_3 合金,磁化强度与 SmCo_5 合金相比从 $8.27 \mu_B$ 增至 $10 \mu_B$,且具有高的居里温度和强的磁各向异性,其磁各向异性大小约为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 合金的两倍.无独有偶, Antoniou 等^[20]也同样发现在 SmCo_5 体系中掺杂 Ni 可以提高掺杂体系的结构稳定性.综上所述,实验探索和理论计算两方面均表明掺杂过渡元素对于提升 Sm-Co 基稀土永磁合金的结构稳定性和磁性能有着非常重要的作用.而第一性原理计算可以从体系的能量、晶体结构和电子结构等微观层面分析材料的稳定性和相关磁性能,从而筛选出有利于提升 Sm-Co 基稀土永磁合金综合磁性能的掺杂元素,有望从理论上为解决国内外稀土永磁新材料与新产品研发周期长和成本高的缺点提供有益指导.

目前,国内外对于 SmCo_3 体系的实验探索和理论研究还非常少,尤其是掺杂过渡元素的理论研究,且掺杂元素种类和掺杂浓度在 SmCo_3 合金中的优先占位情况和对磁性能的影响机制尚不明确.本文基于第一性原理计算,在 SmCo_3 体系中设计多种过渡元素的掺杂构型.通过对掺杂体系的晶格常数、掺杂元素的优先占位、电子结构和磁矩等方面的计算,得出了过渡元素掺杂对 SmCo_3 体系结构稳定性和磁性能的作用关系,并揭示了其微观机理.此外,基于掺杂结构稳定性、磁性能和掺杂元素的浓度三方面作用因素,筛选出了最佳的掺杂元素和其掺杂浓度,为新型高性能 Sm-Co 基永磁合金的研究和开发提供了有益的理论指导.

2 模型构建和计算方法

2.1 模型构建

SmCo_3 的晶体结构属于 PuNi_3 型三方(菱方)晶系,空间群为 $R\bar{3}m$.如图 1(a)所示,其单胞中有 36 个原子,3 个 Sm 原子占据 $3a$ 晶格位置,6 个 Sm 原子占据 $6c$ 晶格位置,3 个 Co 原子占据 $3b$ 晶格位置,6 个 Co 原子占据 $6c$ 晶格位置,18 个 Co 原子占据 $18h$ 晶格位置.在三维坐标系中,5 个不等价的晶格位置坐标分别为: $\text{Sm}(3a)$ 原子坐标为 $(0, 0, 0)$; $\text{Sm}(6c)$ 原子坐标为 $(2/3, 1/3, 0.193699)$; $\text{Co}(3b)$ 原子坐标为 $(1/3, 2/3, 1/6)$; $\text{Co}(6c)$ 原子坐

标为 $(1/3, 2/3, 0.332163)$; $\text{Co}(18h)$ 原子坐标为 $(2/3, 5/6, 0.253176)$,其实验晶格常数为 $a = b = 5.050 \text{ \AA}$, $c = 24.590 \text{ \AA}$, $c/a = 4.8693$ ^[10].掺杂过渡元素以 Fe, Ni, Cu 和 Zr 为代表,建立未掺杂的 SmCo_3 晶胞 ($1 \times 1 \times 1$) 和掺杂原子百分比为 3.7% 的 $\text{Sm}_9\text{Co}_{26}M$ ($M = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zr}$) 的模型,而且在计算过程中考虑掺杂元素占据 Co 的 $3b$, $6c$ 和 $18h$ 的晶格位置 3 种情况,如图 1 所示.

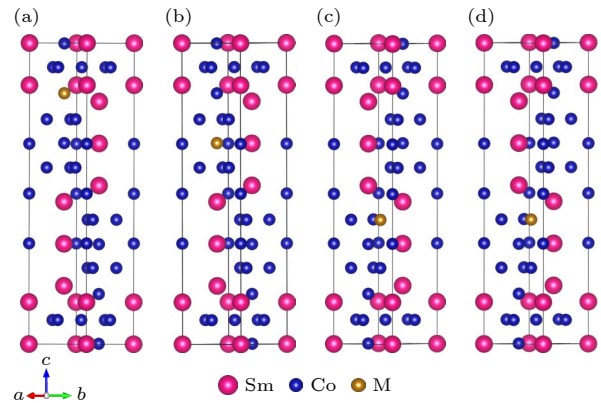


图 1 (a) SmCo_3 的晶体结构和 $\text{Sm}_9\text{Co}_{26}M$ 晶体结构中 M 占据 (b) $3b$, (c) $6c$ 和 (d) $18h$ 晶格位置

Fig. 1. Crystal structures of SmCo_3 (a) and $\text{Sm}_9\text{Co}_{26}M$ with M occupied (b) $3b$ site, (c) $6c$ and (d) $18h$ site.

2.2 计算方法及相关参数

本研究的计算都是在 VASP (Vienna *ab-initio* simulation package)^[21,22] 中的密度泛函理论 (DFT) 框架下,通过平面波基投影增强波 (PAW) 方法^[23,24] 进行的.使用广义梯度近似下的平面波 (PBE) 泛函^[25,26].平面波截断能设置为 500 eV,原子的自洽总能量收敛标准和几何(弛豫)结构力的收敛标准分别设为 10^{-5} eV 和 0.01 eV/\AA , K 点设置为 $9 \times 9 \times 3$.在结构弛豫过程中,原子位置以及晶胞的形状和体积都被允许弛豫.为了更好地描述 d 轨道和 f 轨道电子,本文采用 Dudarev 提出的 DFT+ U 方法^[27],对 Sm, Fe, Co, Ni, Cu 和 Zr 原子的有效 U 值分别设置为 4.70 eV, 1.83 eV, 2.22 eV, 1.61 eV, 4.80 eV 和 1.50 eV,这些 U 值的选取文献^[28, 29].计算时各原子的电子组态分别为: $\text{Sm}-5s^25p^65d^16s^2$, $\text{Fe}-3d^64s^2$, $\text{Co}-3d^74s^2$, $\text{Ni}-3d^84s^2$, $\text{Cu}-3d^{10}4s^1$ 和 $\text{Zr}-4d^25s^2$.

Sm 元素的赝势选择 Sm_3 进行计算,也是 VASP 官方推荐使用的赝势^[30,31].该赝势将 4f 电子作为原子核内电子,不作为价电子,本文研究的

是掺杂过渡元素种类和浓度对 SmCo_3 体系结构稳定性和磁矩的影响, 而不需要考虑 4f-3d 轨道电子相互作用的影响, 因此选择该赝势是合理的, 也是研究 Sm-Co 合金体系常用的处理方式.

3 计算结果分析与讨论

3.1 掺杂元素占位与结构稳定性

首先, 对掺杂前后的模型进行结构优化, SmCo_3 晶胞的晶格常数 $a = b = 5.0123 \text{ \AA}$, $c = 24.6424 \text{ \AA}$, 体积 $V = 536.17 \text{ \AA}^3$, 与实验晶格参数 $a = b = 5.050 \text{ \AA}$, $c = 24.590 \text{ \AA}$, $V = 543.09 \text{ \AA}^3$ ^[10] 相吻合. 如表 1 所列, 优化后的晶格常数与实验结果相差仅 1% 左右, 计算得到的 SmCo_3 晶胞体积比实验体积小 2%, 说明计算结果是可靠的. 由于掺杂元素的原子半径不同, SmCo_3 掺杂体系的 c/a 略有不同, 且掺杂体系的晶胞体积随着掺杂元素的原子半径的增大而增大.

为研究掺杂元素种类和占位对晶体结构稳定性的影响, 计算了掺杂 $\text{Sm}_9\text{Co}_{26}M$ 体系的替代能, 具体公式为^[32]

$$E(\text{sub}) = E(\text{Sm}_9\text{Co}_{27-n}M_n) - E(\text{SmCo}_3) + nE(\text{Co}) - nE(M), \quad (1)$$

式中, $E(\text{Sm}_9\text{Co}_{27-n}M_n)$ 表示掺杂体系的总能量, $E(\text{SmCo}_3)$ 表示未掺杂体系的总能量, $E(\text{Co})$ 和 $E(M)$ 分别表示 Co 和过渡金属元素 M 处于单质状态时每个原子的基态能量, n 表示原子个数. 替代能为负值表示该元素掺杂较容易, 且有利于提升掺杂体系的结构稳定性; 反之正值则表示该元素掺杂较难同时不利于体系结构稳定性. 元素在不同晶格位置取代 Co 原子时, 优先占据替代能较低的位点, 不同掺杂体系的替代能如图 2 所示. 从图 2 可

以发现 Fe, Ni, Cu 和 Zr 都优先占据 18h 位点. 替代能越低, 晶体结构越稳定, Ni, Cu 和 Fe 的掺杂提高了 SmCo_3 结构的稳定性, 与之前的研究结果一致^[17,20]; 而 Zr 的掺杂则不利于 SmCo_3 结构的稳定性. 插图显示掺杂元素在优先占位的体系替代能, 由此可以得出掺杂元素对 SmCo_3 结构的稳定能力由大到小依次为: Ni, Cu, Fe, Zr.

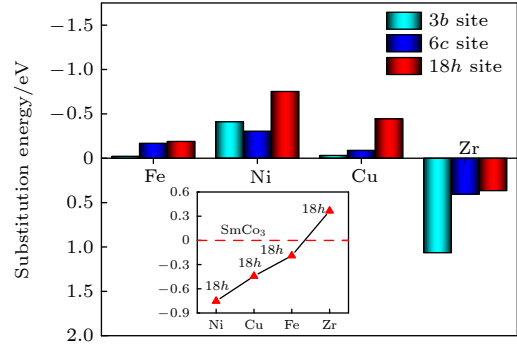


图 2 掺杂元素在 3b, 6c 和 18h 位置的替代能, 插图表示不同元素在优先占位的 $\text{Sm}_9\text{Co}_{26}M$ 的替代能; 插图中红色虚线表示未掺杂 SmCo_3 的基态能量, 其替代能为 0 作为参考值

Fig. 2. Substitution energy of the doping element at 3b, 6c and 18h sites, the insert shows the substitution energy of $\text{Sm}_9\text{Co}_{26}M$ with different elements at the preferential site. The red dashed line in the illustration represents the ground state energy of undoped SmCo_3 , and its substitution energy is 0 eV as a reference value.

3.2 差分电荷密度分析

为阐明 SmCo_3 掺杂 M ($M = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zr}$) 后体系中各类原子间的电荷转移机制, 计算了不同 M 原子掺杂在 18h 晶位 (001) 晶面的差分电荷密度, 结果如图 3 所示. 图 3(c), (d) 中 Ni 和 Cu 原子替代 Co 原子后, 在 Co-Ni 和 Co-Cu 原子间聚集大量电子, 且倾向于向掺杂原子 Ni 和 Cu 原子转移. 这表明图 3(c), (d) 中 Co-Ni 和 Co-Cu 原子间金

表 1 SmCo_3 和 $\text{Sm}_9\text{Co}_{26}M$ 的晶格参数和晶胞体积
Table 1. Lattice parameters and cell volumes of SmCo_3 and $\text{Sm}_9\text{Co}_{26}M$.

Model	Lattice parameter/ \AA			c/a	$V/\text{\AA}^3$
	a	b	c		
SmCo_3	5.0123	5.0123	24.6424	4.9164	536.17
Experiments ^[10]	5.050	5.050	24.590	4.8693	543.09
$\text{Sm}_9\text{Co}_{26}\text{Ni}$	4.9852	4.9852	24.5962	4.9338	536.76
$\text{Sm}_9\text{Co}_{26}\text{Fe}$	5.0428	5.0428	24.6771	4.8935	537.62
$\text{Sm}_9\text{Co}_{26}\text{Cu}$	4.9793	4.9793	24.5967	4.9398	538.11
$\text{Sm}_9\text{Co}_{26}\text{Zr}$	5.0670	5.0670	24.8397	4.9022	548.71

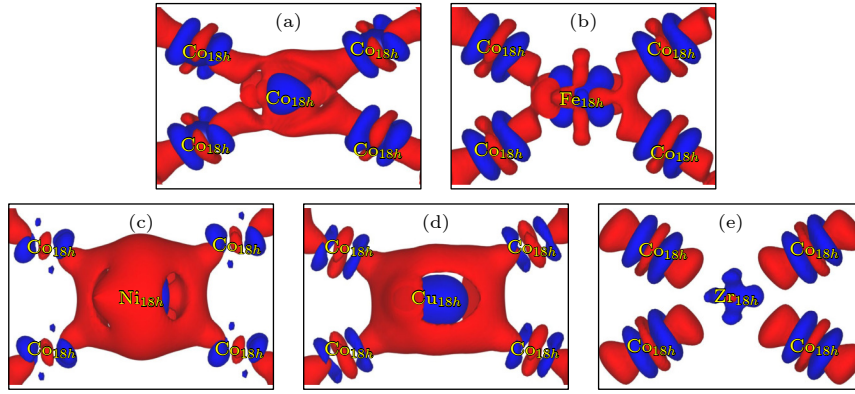


图 3 (001) 面上 (a) SmCo_3 和 (b)–(e) $\text{Sm}_9\text{Co}_{26}M$ ($M = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zr}$) 的差分电荷密度; 红色表示电荷的积累, 蓝色表示电荷的损耗
 Fig. 3. Difference charge density of (a) SmCo_3 and (b)–(e) $\text{Sm}_9\text{Co}_{26}M$ ($M = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zr}$) on (001) plane; the red indicates enrichment of electrons, blue indicates loss of electrons.

属键得到明显加强, 且大于图 3(a) 中本身的 Co—Co 键, 从而提升了掺杂体系稳定性; 图 3(e) 中 Zr 原子替代 Co 原子后, Zr 原子周围表现为明显的电子缺失, 且在 Co-Zr 原子间的差分电荷密度没有重叠, 表明 Co-Zr 原子间的相互作用减弱, 从而降低了掺杂体系稳定性; 图 3(b) 中 Fe 原子替代 Co 原子与未掺杂图 3(a) 中 Co 原子之间电荷密度差异并不明显; 上述分析与 3.1 节中替代能计算结果定性一致. 造成原子间电子转移情况的不同主要归因于每个原子的电负性各不相同, 从大到小排列顺序依次为 Ni, Cu, Co, Fe, Zr.

3.3 掺杂元素种类对基体总磁矩的影响

图 4 展现了各个掺杂体系总磁矩的计算结果, 图中虚线表示未掺杂 SmCo_3 体系的总磁矩为 $38.74 \mu_B$, 与实验值 $37.35 \mu_B$ 接近^[10]. 导致理论和实验磁矩的微小差别可能有以下两种原因: 一是在实验制备 SmCo_3 合金的过程中, 并不能完美地控制 Sm:Co 的含量比为 1:3; 另一种是计算中只考虑了原子的自旋磁矩, 而忽略了原子的轨道磁矩. 从图 4 可知: Ni, Cu 和 Zr 元素的掺杂使体系的总磁矩减弱, 主要原因是 Cu 和 Zr 元素是非磁性元素; 而 Ni 作为磁性元素并没有增大体系的总磁矩, 这与传统磁性元素^[12,13] 掺杂提升体系饱和磁化强度的认识不符; 磁性元素 Fe 掺杂使体系的总磁矩大幅增大. 此外, 当 M 原子在不同晶格位置取代 Co 原子时, 对总磁矩的影响也各不相同. 从图 4 可以看出, 掺杂元素 Fe, Ni, Cu 在不同位置总磁矩的差异很小. 但是掺杂元素 Zr 的体系在取代不同位置的 Co 时, 对总磁矩的影响很大, 其中掺杂在 3b,

6c 和 18h 晶格位置体系的总磁矩分别为 $38.73 \mu_B$, $37.43 \mu_B$ 和 $37.02 \mu_B$. 主要原因是 Zr 的原子半径远远大于 Co 原子和不同位置的晶格间隙不同, Zr 原子掺杂后造成晶格内附近的 Co 原子位置发生不同程度的位移, 其中 3b 晶格位置间隙最小, 使周围 Co 原子之间距离减小, 增强了其周围 Co 原子的磁矩, 因此对体系总磁矩的减小程度产生了一定的补偿作用.

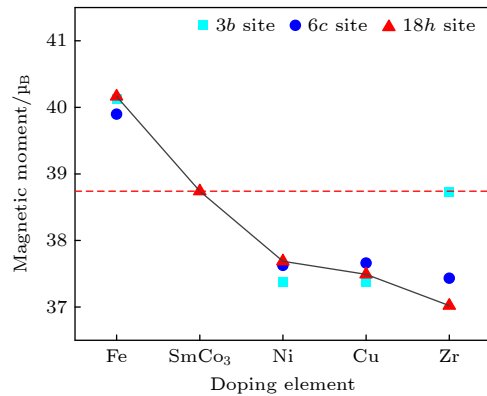


图 4 SmCo_3 和 $\text{Sm}_9\text{Co}_{26}M$ ($M = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zr}$) 的总磁矩; 红色虚线表示未掺杂 SmCo_3 体系的总磁矩为 $38.74 \mu_B$
 Fig. 4. Total magnetic moments of SmCo_3 and $\text{Sm}_9\text{Co}_{26}M$ ($M = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zr}$); the red dotted line indicates that the total magnetic moment of the undoped SmCo_3 system is $38.74 \mu_B$.

3.4 偏态密度分析

为进一步揭示掺杂元素对 SmCo_3 体系总磁矩影响的微观机制, 选择最稳定的掺杂结构 (18h) 进行元素电子的偏态密度 (partial density of state) 分析, 如图 5 所示. 灰色阴影代表上下自旋态密度对称部分, 而红色阴影代表不同部分. 体系的净磁

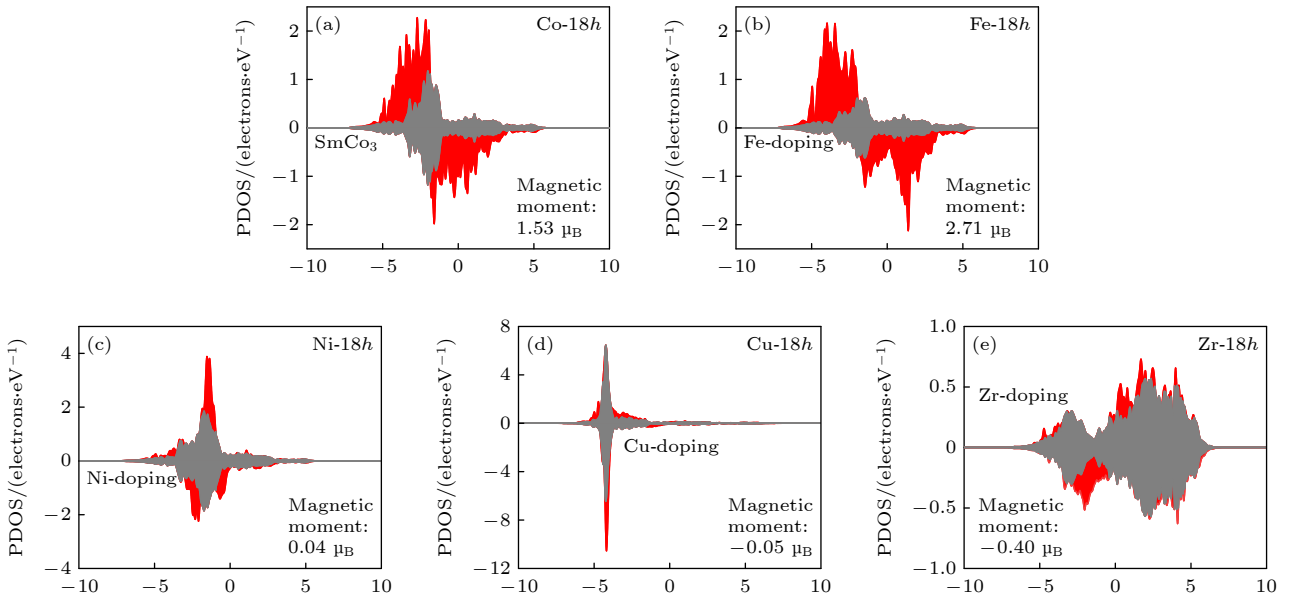


图 5 未掺杂体系中 Co 原子和掺杂体系中掺杂原子 M 在 $18h$ 晶格位置的 PDOS

Fig. 5. PDOS of Co atom in undoped system and doped atom M in different doped systems at $18h$ lattice position.

矩源于上下自旋态密度的不对称性. 如图 5(a), (b) 所示, Fe 在 $18h$ 晶格位置的上下自旋态密度对称性远低于 Co, 说明 Fe 原子磁矩大于 Co 原子磁矩, 所以 Fe 掺杂可以提升体系的总磁矩; 图 5(c) 表示 Ni 元素在 $18h$ 晶格位置的偏态密度, 由于其费米能级附近上下自旋电子数较少, 且上下自旋态密度对称性较高, 说明其磁矩很小, 远远小于 Co 元素在 $18h$ 晶格位置的磁矩, 因此 Ni 的掺杂降低了体系的总磁矩; 图 5(d), (e) 分别表示 Cu 元素和 Zr 元素在 $18h$ 晶格位置的偏态密度, 两者上下自旋态密度都高度对称. 前者在费米能级附近上下自旋电子数稀少, 对应红色区域表示的自旋差值部分也非常少, 且在较深能级处出现了上下自旋对称灰色部分, 说明 Cu 原子本身具有的磁矩非常小. 而后者在费米能级附近上下自旋电子数相对较多, 且红色自旋差值部分也较大, 但是远远小于 Co 元素在该位置的红色区域, 说明 Zr 原子具有一定大小的磁矩但小于 Co 原子的磁矩. 原子 Cu, Zr 与原子 Co 的本征自旋磁矩方向相反, 造成体系总磁矩下降, 但是 Zr 原子磁矩大于 Cu 原子磁矩, 所以 Zr 原子掺杂对体系的总磁矩影响更大. 经过上述 PDOS 分析, 与上文中磁矩计算结果一致.

3.5 元素的筛选

如图 6 所示, 给出不同掺杂体系最稳定掺杂结构 ($18h$) 的替代能和总磁矩. 蓝色虚线代表未掺

杂 SmCo_3 体系的总磁矩, 红色虚线代表未掺杂 SmCo_5 体系的替代能, 其值为 0. 从图 6 可以看出, 红线左侧掺杂元素的体系具有较低的替代能, 有利于 PuNi_3 型晶体结构稳定性. 掺杂体系替代能从小到大排列依次是 Ni, Cu, Fe 以及不利于结构稳定的 Zr. 所以从结构稳定性方面选择的最佳元素是 Ni, Cu 次之, 最后是 Fe. 另一方面, 蓝色虚线以上的掺杂体系, 只有 $\text{Sm}_9\text{Co}_{26}\text{Fe}$ 体系总磁矩比未掺杂的总磁矩高, 而蓝色虚线以下的体系总磁矩则比未掺杂的低. 因此, 在 4 种过渡金属元素中只有 Fe 元素掺杂既有利于提升结构稳定性, 又能提高 SmCo_3 体系的总磁矩.

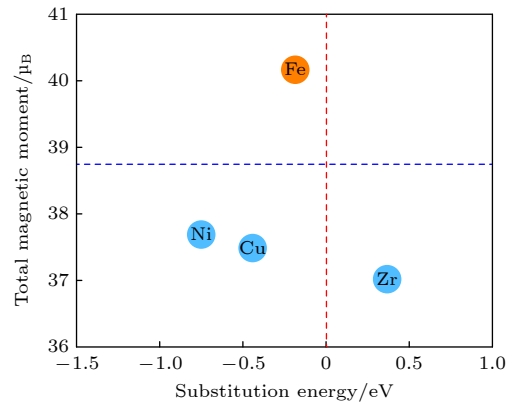


图 6 $\text{Sm}_9\text{Co}_{26}M$ ($M = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zr}$) 合金的替代能和总磁矩

Fig. 6. Substitution energy and total magnetic moment of the $\text{Sm}_9\text{Co}_{26}M$ ($M = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zr}$) alloys.

3.6 掺杂元素浓度对结构稳定性和总磁矩的影响

通过上述对 4 种过渡元素掺杂 SmCo_3 体系进行系统计算分析, 得到掺杂不同种类过渡元素对 SmCo_3 体系结构稳定性、总磁矩和电子结构可以产生很大的影响. 在实际的 Sm-Co 稀土材料研发中, 仅仅了解掺杂元素的种类并不足以确保材料性能的最优化. 为实现最佳效果, 必须精确调控各组成的含量. 如在 SmCo_5 体系中掺杂 Fe 时, 在合适的浓度范围内可以提高饱和磁化强度和居里温度, 但过量掺杂会导致饱和磁化强度、居里温度和结构稳定性下降, 使其综合磁性能受到影响 [17,18,33]. 为了进一步分析 4 种过渡元素掺杂浓度对体系的影响, 并预测合适的掺杂浓度范围. 本文参照实验可行性掺杂浓度范围 [34], 在 SmCo_3 单原胞中, 掺杂原子百分比为 0—22.22% 范围内, 根据原子个数配比设置了计算原子百分比分别为 $x = 3.7\%$, 7.4% , 11.11% , 14.81% , 18.52% , 22.22% 的掺杂体系.

如图 7 所示, 分别计算了 $\text{SmCo}_{3-x}\text{M}_x$ 体系中替代能和体系总磁矩随着掺杂浓度的变化趋势 (结构都是最稳定的), 红色 (黑色) 折线表示体系总磁矩 (替代能) 随着掺杂浓度的演化关系. 如图 7(a) 所示, 在 $\text{SmCo}_{3-x}\text{Fe}_x$ 体系中, 可看出随着 Fe 掺杂浓度的增大, 掺杂体系的总磁矩也随之增大, 同时替代能随之降低, 表明掺杂体系结构也越来越稳定; 图 7(b), (c) 分别表示 $\text{SmCo}_{3-x}\text{Ni}_x$ 和 $\text{SmCo}_{3-x}\text{Cu}_x$ 体系的演化情况, 可以看出, 随着掺杂浓度的增大, 体系的替代能几乎呈线性方式下降, 表明体系的结构越来越稳定, 但总磁矩下降; 图 7(d) 表示 $\text{SmCo}_{3-x}\text{Zr}_x$ 体系, 伴随着掺杂浓度的增大, 体系的替代能几乎呈线性方式上升, 表明体系的结构越来越不稳定, 同时掺杂体系的总磁矩也在下降. 综合 4 种 SmCo_3 基掺杂体系随着掺杂浓度变化的替代能和总磁矩特点, 可以预测在掺杂原子百分比为 0—22.22% 范围内, Fe 元素为最佳的掺杂原子, 与 3.5 节叙述结果相对应, 且其最优的掺杂原子百分比为 18.52% 左右 (考虑到实验的可行性掺杂浓度).

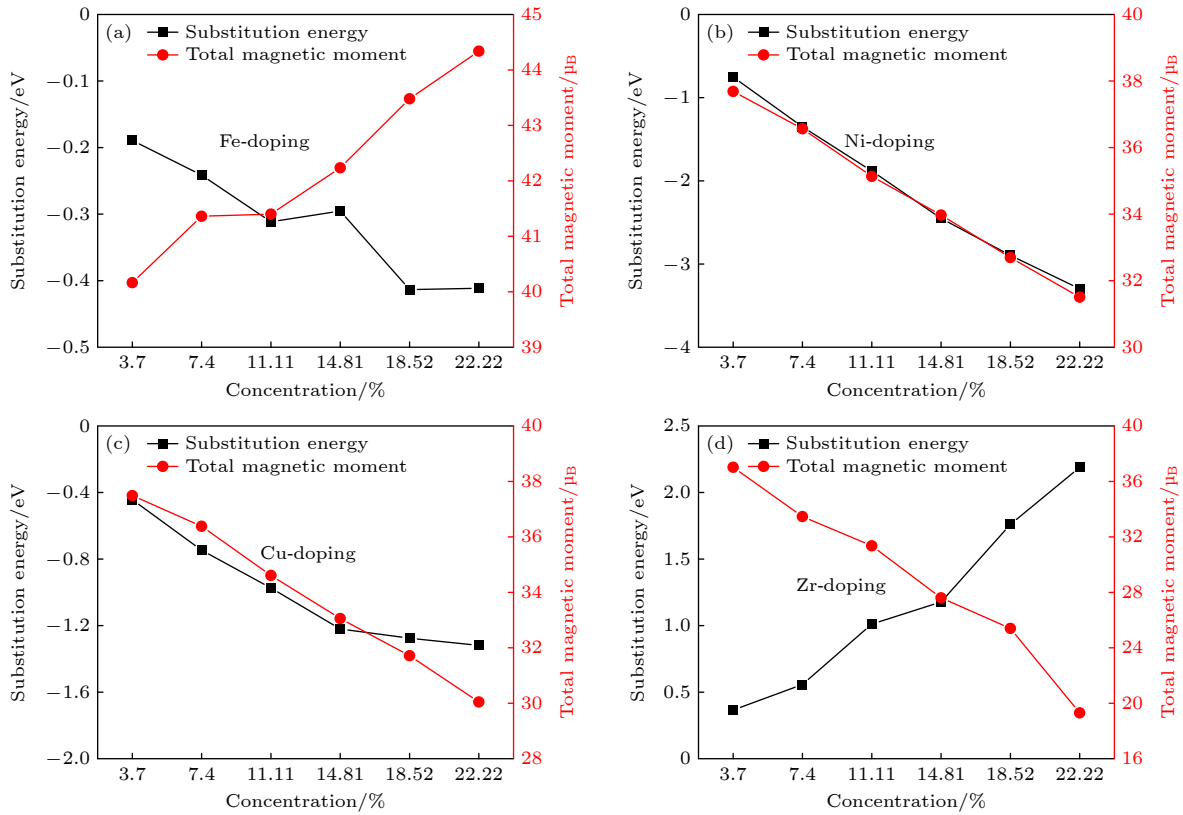


图 7 $\text{SmCo}_{3-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Fe}$ (a), Ni (b), Cu (c), Zr (d)) 体系替代能和体系总磁矩随掺杂浓度的变化

Fig. 7. Relationship between the substitution energy and total magnetic moment of $\text{SmCo}_{3-x}\text{M}_x$ ($M = \text{Fe}$ (a), Ni (b), Cu (c), Zr (d)) system with doping concentration.

4 结 论

采用第一性原理计算方法, 研究过渡金属 $M = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zr}$ 掺杂的 SmCo_3 型永磁合金的结构稳定性和磁性能. 主要结论如下:

1) 通过计算各掺杂体系的替代能可得, 过渡元素 Fe, Ni, Cu 和 Zr 都优先占据 $18h$ 晶格位置, 元素 Ni, Cu 和 Fe 的掺杂可以降低掺杂体系的替代能, 从而提升 SmCo_3 体系结构稳定性; 而元素 Zr 掺杂不利于体系结构稳定性.

2) 添加磁性元素 Fe 可以使体系总磁矩从 $38.74 \mu_B$ 增至 $40.16 \mu_B$, 而添加磁性元素 Ni 却使体系总磁矩从 $38.74 \mu_B$ 降低到 $37.67 \mu_B$. 这说明在 SmCo_3 体系并不是所有的铁磁元素都可以增加体系的总磁矩. 掺杂 Cu 和 Zr 这种非磁性元素通常会在一定程度上减弱 SmCo_3 体系的总磁矩.

3) 在 SmCo_3 单原胞中, 掺杂原子百分比为 0—22.22% 范围内, 通过计算获得了 SmCo_3 不同掺杂体系结构稳定性和磁矩随着掺杂元素浓度变化规律. 最后筛选出既能提高掺杂体系结构稳定性, 又可以提升磁性能的元素: Fe, 并预测了其最合适的掺杂原子百分比为 18.52%.

参考文献

- [1] Guo Z H, Pan W, Li W 2006 *J. Magn. Magn. Mater.* **303** 396
- [2] Zhang Y, Song X Y, Xu W W, Zhang Z X 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 016102 (in Chinese) [张杨, 宋晓艳, 徐文武, 张哲旭 2012 物理学报 **61** 016102]
- [3] Gutfleisch O, Willard M A, Brück E, Chen C H, Sankar S G, Liu J P 2011 *Adv. Mater.* **23** 821
- [4] Zhou X L, Yuan T, Song X, Jia W T, Ma T Y 2020 *Mater. China* **39** 384 (in Chinese) [周相龙, 袁涛, 宋欣, 贾文涛, 马天宇 2020 中国材料进展 **39** 384]
- [5] Zhang C W, Li H, Dong J M, Wang Y J, Pan F C, Guo Y Q, Li W 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1814 (in Chinese) [张昌文, 李华, 董建敏, 王永娟, 潘凤春, 郭永权, 李卫 2005 物理学报 **54** 1814]
- [6] Xue Z Q, Liu L, Liu Z, Li M, Lee D, Chen R J, Guo Y Q, Yan A R 2016 *Scr. Mater.* **113** 226
- [7] Strnat K, Hoffer G, Olson J, Ostertag W, Becker J J 1967 *J. Appl. Phys.* **38** 1001
- [8] Streever R L 1979 *Phys. Rev. B* **19** 2704
- [9] Buschow K H J, Van der Goot A S 1968 *J. Less Common Met.* **14** 323
- [10] Gaidukova I Y, Granovsky S A, Markosyan A S, Rodimin V E 2006 *J. Magn. Magn. Mater.* **301** 124
- [11] Saito T, Nishio-Hamane D 2014 *J. Alloys Compd.* **585** 423
- [12] Guo K, Lü H, Xu G J, Liu D, Wang H B, Liu X M, Song X Y 2022 *Mater. Today Chem.* **25** 100983
- [13] Mao F, Lü H, Liu D, Guo K, Tang F W, Song X Y 2019 *J. Alloys Compd.* **810** 151888
- [14] Mao F, Lü H, Tang F W, Guo K, Song X Y 2021 *Acta Metall. Sin.* **57** 948 (in Chinese) [毛斐, 吕皓, 唐法威, 郭凯, 刘东, 宋晓艳 2021 金属学报 **57** 948]
- [15] Guo K, Lu H, Mao F, Liu D, Tang F W, Wang H B, Song X Y 2020 *Nanoscale* **12** 5567
- [16] Wang D, Liu D, Hou C, Wang H B, Liu X, Song X Y 2017 *J. Alloys Compd.* **717** 93
- [17] Das B, Choudhary R, Skomski R, Balasubramanian B, Pathak A K, Paudyal D, Sellmyer D J 2019 *Phys. Rev. B* **100** 024419
- [18] Liu X B, Altounian Z 2011 *Comput. Mater. Sci.* **50** 841
- [19] Landa A, Söderlind P, Parker D, Åberg D, Lordi V, Perron A, Turchi P E A, Chouhan R K, Paudyal D, Lograsso T A 2018 *J. Alloys Compd.* **765** 659
- [20] Antonioua E, Semprosa G, Gjokab M, Sarafidisa C, Polatogloua H M, Kioseogloua J 2021 *J. Alloys Compd.* **882** 160699
- [21] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [22] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [23] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [24] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [25] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [26] 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
- [27] Dudarev S L, Botton G A, Savrasov S Y, Humphreys C J, Sutton A P 1998 *Phys. Rev. B* **57** 1505
- [28] Van der Marel D, Sawatzky G A 1988 *Phys. Rev. B* **37** 10674
- [29] Zhang Z F, Guo Y Z, Robertson J 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 054603
- [30] Brooks M S S, Eriksson O, Wills J M, Johansson B 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 2546
- [31] Georg K, Martijn M, Jurgen F 2018 User Manual for VASP Version 5.4
- [32] Liu B J, Wang H, Xu C, Liu X P, Zhang Q F, Zhan T L, Stamenov P, Coey J M D, Jiang C B 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 044406
- [33] Söderlind P, Landa A, Loch I L, Åberg D, Kvashnin Y, Pereiro M, Däne M, Turchi P E A, Antropov V P, Eriksson O 2017 *Phys. Rev. B* **96** 100404
- [34] Raja A, Adhikary T, Al-Omari I A, Das G P, Ghosh S, Satapathy D K, Oraon A, Shield J E, Aich S 2020 *J. Magn. Magn. Mater.* **504** 166645

First-principles calculations of structural and magnetic properties of SmCo_3 alloys doped with transition metal elements*

Yan Zhi[†] Fang Cheng Wang Fang Xu Xiao-Hong[‡]

(School of Chemistry and Materials Science & Key Laboratory of Magnetic Molecules and Magnetic Information Materials of Ministry of Education & Research Institute of Materials Science, Shanxi Normal University, Taiyuan 030031, China)

(Received 5 September 2023; revised manuscript received 30 October 2023)

Abstract

Among the spectra of rare-earth permanent magnetic materials, the Sm-Co-based alloys stand out with their excellent magnetic properties in high-temperature environments. However, the practical applications of these alloys in high-temperature settings face constraints due to their comparatively lower saturation magnetization and structural stability. In this study, Fe, Ni, Cu, and Zr are used as representative transition metal elements to investigate the effects of doping elements on the structural stability, magnetic properties, and electronic structure of SmCo_3 alloy by first-principles calculations. The findings indicate that the doping of elements Ni, Cu, and Fe contributes positively to enhancing the structural stability of the SmCo_3 , while the introduction of Zr element has an adverse effect. Magnetic property calculations reveal that the incorporation of non-magnetic elements leads the total magnetic moment of the SmCo_3 to decrease to a certain extent, whereas the introduction of magnetic elements can enhance the total magnetic moment. Notably, not all doped magnetic elements in the SmCo_3 result in an increasing total magnetic moment. The underlying microscopic mechanisms are elucidated through electronic structure analysis. Finally, it is screened out that the transition element Fe is beneficial to improving the magnetic properties and structural stability of SmCo_3 , and the doping concentration (atomic percentage) in its unit cell ranges from 0 to 22.22%, the optimal doping concentration (atomic percentage) is predicted to be 18.52%.

Keywords: SmCo_3 -type permanent magnet alloy, first-principal calculation, transition element doping, comprehensive magnetic properties

PACS: 75.50.Ww, 75.20.En, 76.30.Kg, 76.30.Fc

DOI: [10.7498/aps.73.20231436](https://doi.org/10.7498/aps.73.20231436)

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2022YFB3505301), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12304148), the Natural Science Foundation of Shanxi Province, China (Grant No. 202203021222219), and the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2023M731452).

[†] Corresponding author. E-mail: yanzhi@sxnu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: xuxh@sxnu.edu.cn

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

严志 方诚 王芳 许小红

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

Yan Zhi Fang Cheng Wang Fang Xu Xiao-Hong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 037502 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231436

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231436>

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

稀土掺杂对LiFePO₄性能影响的第一性原理研究

First-principles study of properties of rare-earth-doped LiFePO₄

物理学报. 2021, 70(15): 158203 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210227>

Er³⁺掺杂TiO₂的局域结构及电子性质的第一性原理研究

First-principles calculations of local structure and electronic properties of Er³⁺-doped TiO₂

物理学报. 2022, 71(24): 246102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221847>

Ce-La-Th合金高压相变的第一性原理计算

First-principles calculations of high pressure phase transition of Ce-La-Th alloy

物理学报. 2019, 68(8): 086401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182128>

过渡金属(Cr, Mn, Fe, Co)掺杂对TiO₂磁性影响的第一性原理研究

First principle study of influence of transition metal (Cr, Mn, Fe, Co) doping on magnetism of TiO₂

物理学报. 2020, 69(19): 197101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200644>

过渡金属元素X(X=Mn,Fe,Co,Ni)掺杂对ZnO基阻变存储器性能的影响

Effect of transition metal element X (X=Mn, Fe, Co, and Ni) doping on performance of ZnO resistive memory

物理学报. 2018, 67(6): 063101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172459>

锂离子电池正极材料Li₂MnO₃稀土掺杂的第一性原理研究

First-principles study of rare-earth-doped cathode materials Li₂MnO₃ in Li-ion batteries

物理学报. 2019, 68(13): 138201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190509>