

稀土掺杂对钴铁氧体电子结构和磁性能影响的理论研究

侯育花 黄有林 刘仲武 曾德长

Theoretical study on the influence of rare earth doping on the electronic structure and magnetic properties of cobalt ferrite

Hou Yu-Hua Huang You-Lin Liu Zhong-Wu Zeng De-Chang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 037501 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.037501

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.037501>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I3>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

V高掺杂量对 ZnO(GGA+U)导电性能和吸收光谱影响的研究

Effects of V-heavy-doped ZnO on electric conductivity performance and absorption spectrum

物理学报.2014, 63(19): 197102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.197102>

超导磁体剩余磁场对软磁材料测试的影响

Effect of superconducting magnet remanence on the soft magnetic material measurements

物理学报.2014, 63(4): 047502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.047502>

强磁场对不同厚度 Fe₈₀Ni₂₀ 薄膜的微观结构及磁性能的影响

Effects of high magnetic field on the microstructure and magnetic properties of Fe₈₀Ni₂₀ thin films with different thickness values

物理学报.2013, 62(22): 227501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.227501>

应变对钴铁氧体电子结构和磁性能影响的第一性原理研究

Influences of strain on electronic structure and magnetic properties of CoFe₂O₄ from first-principles study

物理学报.2013, 62(16): 167502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.167502>

高矫顽力的 Co₇₀Cu₃₀ 合金纳米线阵列的制备及磁性研究

Fabrication and magnetic properties of Co₇₀Cu₃₀ alloy nanowire arrays with high coercivity

物理学报.2012, 61(13): 137503 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.137503>

稀土掺杂对钴铁氧体电子结构和磁性能影响的理论研究*

侯育花^{1)†} 黄有林¹⁾ 刘仲武²⁾ 曾德长²⁾

1)(南昌航空大学材料科学与工程学院, 南昌 330063)

2)(华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510641)

(2014年8月16日收到; 2014年9月13日收到修改稿)

尖晶石型铁氧体是十分重要的磁性材料之一, 具有独特的物理性质、化学特性、磁学特性和电子特性. 其中尖晶石型钴铁氧体具有较好的电磁性质而被广泛应用. 本文基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理平面波赝势法, 结合广义梯度近似 (GGA+U), 研究了 $\text{CoRE}_{0.125}\text{Fe}_{1.875}\text{O}_4$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}$) 体系的电子结构和磁性能. 结果表明随着稀土元素从 Nd 到 Gd 掺杂体系晶胞的晶格常数呈递减趋势. 磁性能依赖于稀土离子 (RE^{3+}) 4f 轨道未配对的电子数, 掺杂 Eu 和 Gd 能够提高钴铁氧体体系的磁矩, 主要因为它们 3+ 价态离子具有较多未配对的 4f 电子, 因而对磁性能的影响较大. 然而 Nd 的掺杂对体系磁性能的影响很小, 这是由于它的离子半径较大, 导致晶格发生畸变.

关键词: 尖晶石型钴铁氧体, 第一性原理, 电子结构, 磁性能

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

DOI: 10.7498/aps.64.037501

1 引言

铁氧体是一类具有广泛用途的磁性功能材料. 其中立方尖晶石型钴铁氧体 (CoFe_2O_4) 具有独特的物理性质、化学特性、磁学特性和电子特性, 因而应用非常广泛^[1-5]. 近年来, 随着人们对稀土元素研究的深入, 发现稀土元素具有特殊的电子结构及性能, 其晶体结构对称性较低、磁性电子 (4f 电子) 多处于较内壳层、受晶体场作用的影响较小、磁晶各向异性高和磁光效应强等这些特点使得许多材料的性能都可以通过掺杂稀土元素而得到改善^[6,7]. 在尖晶石型铁氧体中掺杂稀土元素, 将会出现 Fe^{3+} - RE^{3+} 的相互作用 (3d-4f 耦合), 可以改善材料磁性能, 从而使尖晶石铁氧体材料应用更加广泛. 由于稀土离子具有稳定的 3+ 价态, 且电子层未被填满, 产生未抵消的磁矩和电子跃迁^[8], 因此, 将稀土离子 (RE^{3+}) 取代铁氧体中部分的 Fe^{3+} , 可

以改善材料的磁性和导电性能. 同时 RE^{3+} 的半径比 Fe^{3+} 的大很多, 且四面体的间隙空间要小于八面体的间隙空间, 因此 RE^{3+} 进入四面体间隙的可能性很小, 其必然优先进入八面体间隙. 当 RE^{3+} 取代 Fe^{3+} 后, 可能会导致晶胞发生畸变, Fe^{3+} 电子的规律排列将受到影响, 导致 Fe^{3+} 的磁矩方向有一定的倾斜, 因此稀土元素的含量不宜过大, 否则尖晶石结构将会不稳定或被破坏^[9].

RE^{3+} 系列具有各种不同的磁性参数: 1) 磁矩从 μ_B (La^{3+}) 变化到 $10.5 \mu_B$ (Dy^{3+}); 2) 各向异性与 RE^{3+} 中 4f 电子的自旋轨道耦合作用紧密相关^[10]. 大量的实验^[11-14] 表明, 使用 RE^{3+} 替代 CoFe_2O_4 中部分的 Fe^{3+} 可以有效地降低居里温度, 从而提高在磁光材料方面的应用, 并且在一定程度上能改善磁性能. 然而从理论上详细研究 RE^{3+} 掺入 CoFe_2O_4 中对体系电子结构和磁性能的影响较少. 在本文中, 我们将采用第一性原理方法, 研

* 国家自然科学基金 (批准号: 11304146, 51401103) 和江西省教育厅基金 (批准号: GJJ13484) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hyhhy1@163.com

究 $\text{CoRE}_{0.125}\text{Fe}_{1.875}\text{O}_4$ ($\text{RE}=\text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}$) 体系的电子结构和磁性能, 主要目的是研究 RE^{3+} 替代 CoFe_2O_4 晶体中 Fe^{3+} 后其电子结构和磁性能的变化情况, 最终确定 $4f$ 轨道未配对电子数对体系性能的影响规律.

2 理论模型和计算方法

2.1 理论模型

尖晶石型铁氧体的单位晶胞由氧原子面心立方密堆积而成, 具有立方对称性, 空间群为 $Fd\bar{3}m$ (No. 227), 晶胞中包含 8 个四面体间隙位置 (A 位)、16 个八面体间隙位置 (B 位) 的阳离子以及 32 个氧离子, 如图 1 所示.

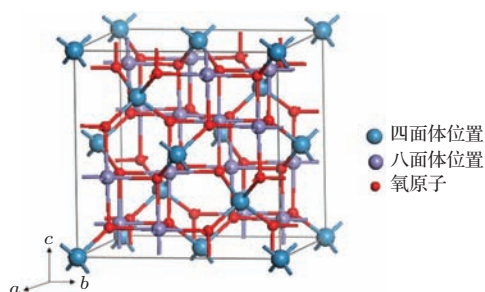
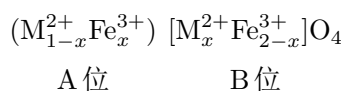


图 1 尖晶石型铁氧体的晶胞图

在分子式为 MFe_2O_4 的尖晶石型铁氧体中, 一般具有 3 种结构: 正尖晶石结构、反尖晶石结构和混合型尖晶石结构, 其离子分布式可表示为



上式中, 脚标 x 表示 M^{2+} 离子占 B 位的分数. 当 $x = 0$ 时, 即 $(\text{M}^{2+})[\text{Fe}_2^{3+}]\text{O}_4$, 表示所有 A 位都被 M^{2+} 离子占据, 而 B 位都被 Fe^{3+} 占据, 这种分布为正尖晶石型铁氧体; 当 $x = 1$ 时, 即为 $(\text{Fe}^{3+})[\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$, 表示 A 位都被 Fe^{3+} 离子占据, 而 B 位分别被 Fe^{3+} 和 M^{2+} 各占据一半, 这种分布为反尖晶石型铁氧体; 当 $0 < x < 1$ 时, 表示在 A 位和 B 位晶格中同时分布两种不同的金属离子, 称为混合型尖晶石铁氧体. 前期已开展了对钴铁氧体结构中阳离子不同占位情况以及在不同衬底下的系统研究, 分析了在不同占位情况下的电子结构和磁性能, 结果表明具有反尖晶石结构的钴铁氧体是最稳定的, 且计算得到其晶格常数为 8.384 \AA , 氧

参量为 0.378, 与实验结果符合得很好. 同时分析得出原子间的交换作用大于晶体场作用, 导致在四面体和八面体晶格中, Co 离子和 Fe 离子都表现为高自旋态, 且 Co 离子是以 $2+$ 价态存在于八面体晶格中. 由于 A 位中的阳离子自旋取向与 B 位中的自旋取向反向平行, 因此位于两晶格中的 Fe^{3+} 磁矩相互抵消, 所以净磁矩主要来源于 Co^{2+} 的贡献, 大小为 $3 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$, 这与其他理论和实验结果符合得较好, 相关研究结果已在文献 [15—17] 中发表. 本文在前期的研究基础上讨论稀土离子掺杂对钴铁氧体体系电子结构和磁性能的影响.

2.2 计算方法

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算软件 VASP (vienna *ab initio* simulation package) [18,19] 软件包进行计算. 波函数用平面波基函数展开, 交换关联能选取 GGA 近似下的 PBE (Perdew–Burke–Ernzerho) 形式 [20], 势函数选 PAW 势 [21,22]. 平面波截断能取为 500 eV, 采用 Monkhorst-Pack 方法 [23] 产生布里渊区网格, 优化时选取 $5 \times 5 \times 5$ 的 K 点网格. 每一个结构都进行了全优化 (即体积、原子位置和形状等) 计算, 直至原子间的力小于 0.01 eV/\AA 为止. 在总能量和电子结构计算中, 采用了四面体方法对布里渊区进行积分 [24]. 由于传统的密度泛函理论计算 (LSDA, GGA) 不能精确地用来描述包含 3d 电子的过渡族元素和 4f 电子的稀土族元素的氧化物. 在一些情况下我们可以通过引入能够描述原子间强相关作用项来替换 LSDA 和 GGA 的计算, 即在模型中通过 Hubbard 参数 U (排斥能) 和 J (交换能) 来描述这种强相关作用, 称为 LSDA+ U (或 GGA+ U) 方法. GGA+ U 能够精确地描述复杂过渡族金属氧化物的电子结构和磁性能参数, 该方法包含了两个部分, 即对于强局域化的 d 电子和 f 电子, 采用平均场 Hubbard 模型, 然而对于一些非局域化 s 电子和 p 电子, 仍然按照标准的 GGA 方法来处理 [25]. 在本文中我们采用 GGA+ U 方法进行计算, 通过测试以及前期的研究结果表明 [15–17], 对 Co 离子, 选用 $U = 4.22 \text{ eV}$ 和 $J = 0.80 \text{ eV}$, 而对 Fe 离子, $U = 4.08 \text{ eV}$ 和 $J = 0.79 \text{ eV}$, 所得到的结果与已有的实验值和理论值符合得较好. 同时为了正确描述稀土离子中 4f 电子的强相关作用, 其 U 值取为 6.0 eV.

3 结果和讨论

3.1 晶格常数和磁性能

表 1 给出了稀土元素 Nd, Eu 和 Gd 的物理性质, 本文通过选择具有不同离子半径和不同 4f 电子数的稀土离子掺入到 CoFe_2O_4 中, 来研究掺杂稀土元素对电子结构和磁性能的影响.

表 2 给出了 $\text{CoRE}_{0.125}\text{Fe}_{1.875}\text{O}_4$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Eu}$ 和 Gd) 体系的晶格常数及部分实验结果. 从表中可以看出, 当 RE^{3+} 取代 CoFe_2O_4 晶体结构中的 Fe^{3+} 之后, 晶格常数比未被取代完整晶体的晶格常

数 (8.384 Å) 大, 这主要是因为稀土元素的离子半径大于 Fe^{3+} 的半径 (0.64 Å). 随着 RE^{3+} 原子量的增加, 即从 Nd^{3+} - Gd^{3+} , 晶格常数在 8.403—8.393 Å 之间单调变化, 但总体的趋势是在减小, 这主要是因为 RE^{3+} 半径随着原子量的增加而减小, 如表 1 所示, 所以掺杂 RE^{3+} 对 CoFe_2O_4 晶格常数的影响依赖 RE^{3+} 的半径. Ben Tahar [10] 等通过实验系统研究了 $\text{CoFe}_{1.9}\text{RE}_{0.1}\text{O}_4$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}$) 的晶体结构和磁性能, 结果表明晶格常数在 8.407—8.401 Å 范围内呈非单调变化, 他们认为这是由于晶体结构发生轻微的畸变而导致晶格常数非单调变化.

表 1 稀土元素 Nd, Eu 和 Gd 的物理性质 [26]

RE	原子量/(g/mol)	密度/(g/ml)	熔点/(°)	离子半径/Å	最外层电子分布
Nd	144.24	7.007	1010	1.00	$4f^4 6s^2$
Eu	151.97	5.259	822	0.95	$4f^7 6s^2$
Gd	157.25	7.895	1311	0.94	$4f^7 5d^1 6s^2$

表 2 $\text{CoRE}_{0.125}\text{Fe}_{1.875}\text{O}_4$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Eu}$ 和 Gd) 的晶格常数 (Å)、原子磁矩和 56 个原子晶胞的总磁矩 (μ_B) 为比较, 表中也给出了部分实验值

RE	Theo. ($x = 0.125$)						Expt. ($x = 0.10$)
	a	$\mu_{\text{Co(B)}}$	$\mu_{\text{Fe(A)}}$	$\mu_{\text{Fe(B)}}$	μ_{Re}	μ_{total}	a
Nd	8.403	2.52	3.98	4.09	0.32	18	8.403 ^{a)}
Eu	8.397	2.67	3.99	4.10	6.90	25.87	8.406 ^{a)}
Gd	8.393	2.61	3.99	4.10	6.95	26	8.340 ^{b)} 8.408 ^{c)}

a) from Ref. [27], b) from Ref. [11], c) from Ref. [12].

表 2 也给出了不同稀土离子掺杂对体系磁性能的影响. 从表中可以看出, 掺杂稀土离子对 Co 和 Fe 离子的磁矩影响很小, 这主要是因为稀土离子是以 $3+$ 价态取代 $3+$ 价态的 Fe 离子, 但由于 RE^{3+} 4f 轨道未配对电子数的不同, 所以不同 RE^{3+} 的掺杂对总磁矩有不同的影响. 从本文研究的三种掺杂体系来看, 掺杂 Eu^{3+} 和 Gd^{3+} 能够提高总磁矩, 这是因为它们具有较多未配对的 4f 电子, 如: $4f^6$ (Eu^{3+}) 和 $4f^7$ (Gd^{3+}). 由于稀土元素的离子半径比较大, 容易引起晶格畸变, 这也是导致掺杂 Nd^{3+} 使得体系总磁矩减小的原因.

3.2 电子结构

为了进一步分析 RE^{3+} 掺杂对 CoFe_2O_4 体系电子结构的影响, 本文给出了 $\text{CoRE}_{0.125}\text{Fe}_{1.875}\text{O}_4$

($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Eu}$ 和 Gd) 的总态密度图和分波态密度图. 图 2 为 $\text{CoNd}_{0.125}\text{Fe}_{1.875}\text{O}_4$ 的总态密度图和分波态密度图, 其中虚线表示费米能级的位置. 从图中分析得出, 当 Nd 原子占据八面体中 Fe 原子的晶格位置时, 费米能级向高能量区移动, 导致费米能级在导带处存在自旋向下的未占据态, 这主要由 Nd 原子的 4f 轨道和八面体晶格中 Fe 原子的 3d 轨道杂化而构成, 其中 Nd 原子的 4f 轨道的贡献占主导地位, 整个态密度分布呈半金属性. 从 Nd 原子的分波态密度图可以看出, 在 -2eV — -1.5eV 能量范围内存在两个较对称的自旋向上和自旋向下的峰值, 说明 Nd 离子对体系的总磁矩贡献很小, 这可能是由于 Nd^{3+} 半径较大, 进入 CoFe_2O_4 的八面体晶格中, 导致晶格发生畸变, 从而影响稀土原子的核外电子排布. 从 Co 原子的分波态密

度图可以看出, 由于稀土元素的掺杂, 导致Co-3d电子局域化加强. 同时从总态密度图中可以看到CoNd_{0.125}Fe_{1.875}O₄的费米能级处出现了一个尖锐的峰值, 说明CoNd_{0.125}Fe_{1.875}O₄晶体结构不稳定.

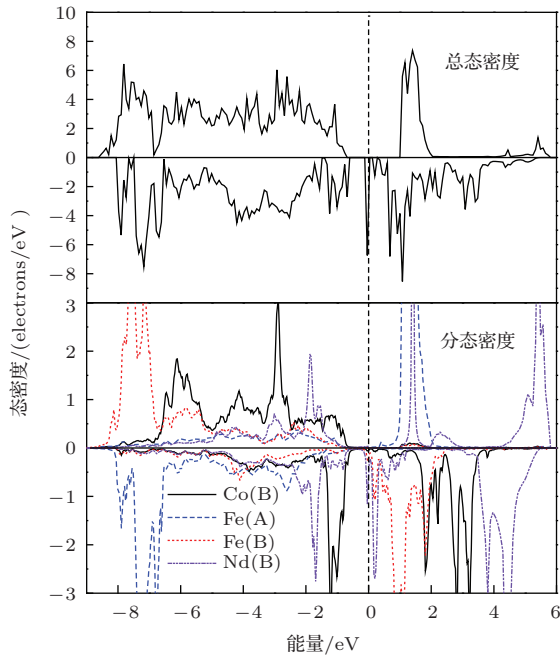


图2 (网刊彩色) CoNd_{0.125}Fe_{1.875}O₄的态密度图

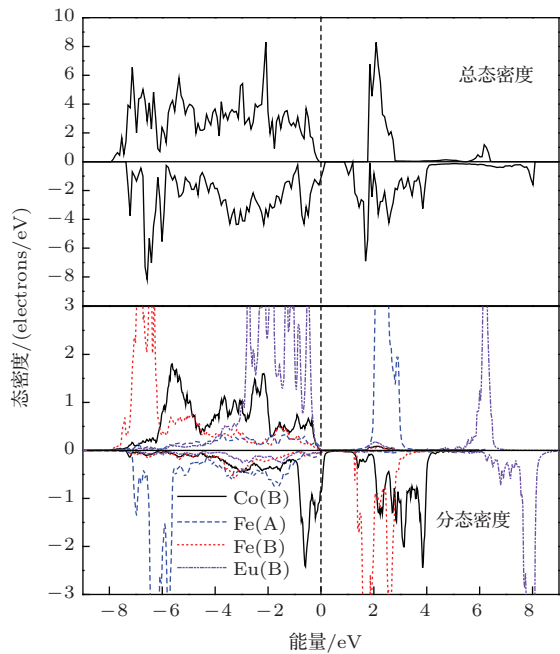


图3 (网刊彩色) CoEu_{0.125}Fe_{1.875}O₄的态密度图

图3为CoEu_{0.125}Fe_{1.875}O₄的总态密度图和分波态密度图, 其中虚线表示费米能级的位置. 从图中分析表明, 当Eu原子占据八面体中的Fe原子的

晶格位置时, 费米能级向低能区移动, 导致在费米能级处存在电子占据态, 这主要来自于Co原子的3d轨道电子, 整个态密度分布呈半金属性. 在费米能级附近的低能区主要是由Co原子的3d轨道和Eu原子4f轨道构成, 表明Co原子的3d电子和Eu原子的4f电子发生了强烈的杂化. 同时也出现了少量的Fe原子3d轨道和O原子的2p轨道, 这说明也存在3d电子和2p电子的杂化. 从Eu原子的态密度图可以看出, Eu原子4f轨道占据态在价带中主要分布在-4 eV—0 eV范围内, 由自旋向上的电子态占据, 所以Eu离子对总磁矩的贡献比较大.

图4为CoGd_{0.125}Fe_{1.875}O₄的总态密度图和分波态密度图, 其中虚线表示费米能级的位置. 从图中分析得出, 当Gd原子占据八面体中的Fe原子的晶格位置时, 晶体的电子结构呈绝缘性, 但掺杂后体系的带隙宽度(0.96 eV)比未掺杂体系的带隙宽度(0.72 eV)宽. 在费米能级附近的低能区是由Co和Fe原子的3d轨道和O原子的2p轨道构成, 表明发生了3d-2p杂化效应. 从Gd原子的态密度图可以看出, Gd原子4f轨道电子在价带中主要局域在-6 eV—4 eV能级范围内, Gd原子的4f轨道和八面体中Co和Fe原子的3d轨道发生了强烈的4f-3d杂化效应, 这说明离子间的相互作用得到了加强. 同时Gd原子的分波态密度主要是由自旋向上的电子占据, 在导带中未占据态主要分布在高能区, 所以Gd离子对总磁矩的贡献比较大.

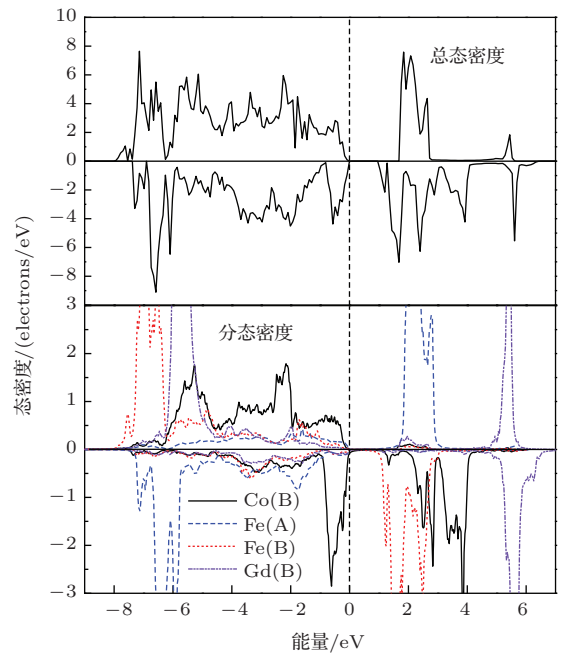


图4 (网刊彩色) CoGd_{0.125}Fe_{1.875}O₄的态密度图

4 结 论

采用基于DFT的缀加平面波方法和广义梯度近似(GGA+ U)研究了 RE^{3+} ($RE = Nd, Eu$ 和 Gd)取代 $CoFe_2O_4$ 中的 Fe^{3+} 对电子结构和磁性能的影响, 研究表明: RE^{3+} 替代 $CoFe_2O_4$ 八面体晶格中的 Fe^{3+} 后, 其晶格常数依赖于 RE^{3+} 离子半径, 由于稀土族镧系元素具有收缩特性, 其离子半径随原子序数的增大而减小, 所以随着稀土元素从Nd到Gd, $CoFe_{1.875}RE_{0.125}O_4$ 的晶格常数呈递减趋势. 掺杂体系的磁性能依赖于 RE^{3+} 4f轨道未配对的电子数, Eu和Gd离子能够提高 $CoFe_2O_4$ 总磁矩, 主要因为它们 $3+$ 价离子具有较多未配对的4f电子, 从而对磁性的贡献较大. 从态密度图可知, 掺杂 Nd^{3+} 的体系总态密度分布呈半金属性, 且其对体系磁性能的贡献很小, 这可能是由于它的离子半径比较大, 导致晶格畸变, 从而影响其电子结构的分布. 掺杂 Eu^{3+} 的体系总态密度分布呈半金属性, 同时 Eu^{3+} 掺杂体系中存在强烈的3d-4f轨道的杂化效应, 对磁性能有一定的改善. Gd^{3+} 的掺杂没有改变体系的导电性, 但是带隙比未掺杂体系的大. 由于 Gd^{3+} 的4f轨道上有7个未配对电子, 所以其磁矩大于 Fe^{3+} 的磁矩, 同时态密度图中表明体系中存在强烈的3d-4f轨道的杂化效应, 从而总磁矩得到了提高.

参考文献

- [1] Niizeki T, Utsumi Y, Aoyama R, Yanagihara H, Inoue J, Yamasaki Y, Koike H N, Kita E 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 162407
- [2] Wang J Z, Fang Q Q 2004 *Acta. Phys. Sin.* **53** 3186 (in Chinese) [汪金芝, 方庆清 2004 物理学报 **53** 3186]
- [3] Murugesan C, Perumal M, Chandrasekaran G 2014 *Physica B* **44** 853
- [4] Shang Z F, Qi W H, Ji D H, Xu J, Tang G D, Zhang Xiao Y, Li Z Z, Lang L 2014 *Chin. Phys. B* **23** 107503
- [5] Li G M, Wang L C, Xu Y 2014 *Chin. Phys. B* **23** 088105
- [6] El Hachimi A G, Zaari H, Benyoussef A, El Yadari M, El Kenz A 2014 *J. Rare Earth* **32** 715
- [7] He J Q, Wang Y, Yan M F, Pan Z Y, Guo L X 2013 *Chin. Phys. B* **22** 027102
- [8] Nikumbh A K Pawar R A, Nighot D V, Gugale G S, Sangale M D, Khanvilkar M B, Nagawade A V 2014 *J. Magn. Magn. Mater.* **355** 201
- [9] Zhao L J, Yang H, Zhao X P, Yu L X, Cui Y M, Feng S H 2006 *Mater. Lett.* **60** 1
- [10] Ben Tahar L, Artus M, Ammar S, Smiri L S, Herbst F, Vaulay M J, Richard V, Grenéche J M, Villain F, Fiévet F 2008 *J. Magn. Magn. Mater.* **320** 3242
- [11] Panda R N, Shih J C, Chin T S 2003 *J. Magn. Magn. Mater.* **257** 79
- [12] Ben Tahar L, Smiri L S, Artus M, Joudrier A-L, Herbst F, Vaulay M J, Ammar S, Fiévet F 2007 *Mater. Res. Bull.* **42** 1888
- [13] Peng J H, Hojamberdiev M, Xu Y H, Cao B W, Wang J, Wu H 2011 *J. Magn. Magn. Mater.* **323** 133
- [14] Cheng F X, Jia J T, Xu Z G 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 2727
- [15] Hou Y H, Zhao Y J, Liu Z W, Yu H Y, Zhong X C, Qiu W Q, Zeng D C, Wen L S 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 445003
- [16] Hou Y H, Zhao Y J, Liu Z W, Yu H Y, Zhong X C, Qiu W Q, Zeng D C 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 07A502
- [17] Huang Y L, Hou Y H, Zhao Y J, Liu Z W, Zeng D C Ma S C 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 167502 (in Chinese) [黄有林, 侯育花, 赵宇军, 刘仲武, 曾德长, 马胜灿 2013 物理学报 **62** 167502]
- [18] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [19] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [20] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [21] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [22] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [23] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [24] Blöchl P E, Jepsen O, Andersen O K 1994 *Phys. Rev. B* **49** 16223
- [25] Anisimov V I, Aryasetiawan F, Lichtenstein A I 1997 *J. Phys.: Condens. Matter.* **9** 767
- [26] Shannon R D 1976 *Acta Cryst. A* **32** 751
- [27] Pileni M P 2001 *Adv. Funct. Mater.* **11** 323

Theoretical study on the influence of rare earth doping on the electronic structure and magnetic properties of cobalt ferrite*

Hou Yu-Hua^{1)†} Huang You-Lin¹⁾ Liu Zhong-Wu²⁾ Zeng De-Chang²⁾

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

2) (School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

(Received 16 August 2014; revised manuscript received 13 September 2014)

Abstract

Spinel ferrite is one of the very important magnetic materials, having the unique physical properties, chemical properties, magnetic properties, and electronic properties. CoFe_2O_4 is widely used due to their good electromagnetic properties. We have studied the electronic structure and magnetic properties of $\text{CoRE}_{0.125}\text{Fe}_{1.875}\text{O}_4$ (RE = Nd, Eu, Gd) by first-principles plane-wave pseudopotential method based on density functional theory (DFT), combined with the generalized gradient approximation (GGA + U) in this paper. Results show that the lattice constants of the compounds $\text{CoFe}_{1.875}\text{RE}_{0.125}\text{O}_4$ (RE=Nd, Eu and Gd) will decrease due to the decreasing ionic radius of RE as the atomic number increases. Their magnetic properties depend on the unpaired 4f electrons of RE^{3+} ions, and the net magnetic moment of CoFe_2O_4 will increase with Eu and Gd doping, mainly because there are more unpaired 4f electrons in Eu^{3+} and Gd^{3+} . Thus the doping of Eu^{3+} and Gd^{3+} may have a greater impact on the magnetic properties of cobalt ferrite. The contribution from the doping of Nd is not remarkable on the magnetic properties, since the Nd^{3+} ion, having a larger ionic radius, could distort the crystal structure of CoFe_2O_4 .

Keywords: spinel cobalt ferrite, first-principles, electronic structure, magnetic properties

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

DOI: 10.7498/aps.64.037501

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11304146, 51401103), and the Department of Education Foundation of Jiangxi Province, China (Grant No. GJJ13484).

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