

专题: 缺陷与掺杂对物性的调控

过渡金属元素掺杂对磁铁矿磁矩
及磁各向异性的调控*任延英¹⁾ 李雅宁²⁾ 柳洪盛²⁾ 徐楠¹⁾ 郭坤¹⁾
徐朝辉¹⁾ 陈鑫^{1)†} 高峻峰^{2)‡}

1) (大连医科大学附属第二医院, 大连 116024)

2) (大连理工大学物理学院, 大连 116024)

(2023 年 11 月 2 日收到; 2023 年 12 月 28 日收到修改稿)

磁性 Fe_3O_4 纳米粒子在纳米医学领域展现出巨大的应用前景. 饱和磁化强度和磁各向异性对于 Fe_3O_4 纳米粒子在药物输送和磁热疗中的应用至关重要. 在此, 通过密度泛函理论计算, 仔细研究了 3d 和 4d 过渡金属元素的掺杂对 Fe_3O_4 磁矩及磁各向异性的影响. 结果表明, Fe_3O_4 中 Zn 和 Cd 的掺杂会增大总磁矩, 而其他 3d 和 4d 过渡金属元素的掺杂会降低总磁矩. 有趣的是, Cd 的掺杂也会大大增大磁各向异性. 本文结果表明, 掺杂 Cd 是提高 Fe_3O_4 作为药物输送和磁热疗材料性能的可行方法.

关键词: 饱和磁化强度, 磁各向异性, 密度泛函理论, 磁铁矿

PACS: 61.72.-y, 61.50.Ah

DOI: 10.7498/aps.73.20231744

1 引言

磁铁矿因其优异的软磁性、良好的生物相容性和较低的细胞毒性, 成为纳米医学领域理想的候选材料^[1,2]. Fe_3O_4 具有亚铁磁性, 居里温度为 858 K, 因此可以通过外部磁场提供驱动力将 Fe_3O_4 纳米粒子引导至肿瘤细胞. 这使得 Fe_3O_4 纳米粒子作为药物递送系统优于其他纳米材料. 此外, 积累在肿瘤细胞上的 Fe_3O_4 纳米粒子会在交变电磁场下产热, 从而杀死肿瘤细胞. 因此, Fe_3O_4 纳米颗粒在药物输送、磁热疗、磁共振成像、磁生物分离和生物传感器等领域显示出广阔的应用前景^[3-11]. 例如, 可以将大量疏水性抗癌药物负载在单油酸甘油

酯保护的 Fe_3O_4 纳米颗粒上, 这些纳米颗粒中 95% 会聚集到肿瘤细胞上, 持续释放药物超过两周^[12]. 此外, 受保护的 Fe_3O_4 纳米粒子表现出优异的生物相容性. Fe_3O_4 纳米颗粒还可以作为复合药物递送系统的核心. Wang 等^[13] 提出聚乙二醇和叶酸修饰的核壳结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MgSiO}_3$ 纳米粒子具有良好的生物相容性、较高的载药效率、双靶点给药和控释行为. 以 Fe_3O_4 纳米颗粒为核心、有机海藻酸盐为壳组成的核壳纳米结构, 在交流磁场下对人肝癌细胞系具有优异的热疗功效^[14]. 也有对各种表面活性剂功能化的 Fe_3O_4 纳米粒子的热效率的研究, 其比吸收率 (SAR) 为 44—130 W/g^[15].

不同尺寸和形状的 Fe_3O_4 纳米颗粒已被成功合成^[16-30]. 然而, 合成的 Fe_3O_4 纳米颗粒的饱和磁

* 大连医科大学附属第二医院交叉学科创新项目 (批准号: 2022JCXYB21, 2022JCXYB01)、国家自然科学基金 (批准号: 123374174, 12374253, 12004064, 12074053)、中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: DUT22LK11, DUT22QN207) 和 DUT-BSU 联合研究所国际合作研究基金 (批准号: ICR2202) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chenxincjz@gmail.com

‡ 通信作者. E-mail: gaojf@dlut.edu.cn

化强度 (M_S) 通常较小^[12,14,21,31], 因此很难通过外部磁场控制纳米颗粒. 例如, 单油酸甘油酯和海藻酸盐修饰的 Fe_3O_4 纳米颗粒的 M_S 分别仅为 $(53.5 \pm 0.7) \text{ emu/g}$ ^[12] 和 69.2 emu/g ^[14]. 热效率取决于 M_S 和磁各向异性. M_S 和磁各向异性越大, SAR 越大. 当然, 也可以通过增大外部交流磁场的频率和幅度来增大 SAR. 但频率与振幅的乘积不应超过人类的生理极限 ($4.0 \times 10^8 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). 迄今为止, 在这种生理极限下, Fe_3O_4 纳米粒子很难获得大的比吸收率. 例如, 为了使有机海藻酸盐和 D-半乳糖胺包覆的 Fe_3O_4 纳米粒子获得良好的 SAR, 使用固定频率 780 kHz 和固定振幅 19 kA/m 的交变磁场^[14], 得到以下结果的乘积: 频率和幅度 ($1.48 \times 10^{10} \text{ A} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 超出了人类的生理极限. 因此, 高的 M_S 和磁各向异性对于 Fe_3O_4 纳米粒子的靶向药物递送和磁热疗至关重要.

掺杂是调节材料物理和化学性能的有效方法. Zn 掺杂 Fe_3O_4 纳米颗粒 ($\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) 的 M_S 取决于 Zn (x) 的浓度, 并在 $x = 0.2$ 时达到最大值^[32]. 相反, Se 和 Ce(III) 掺杂会降低 Fe_3O_4 纳米颗粒的 M_S ^[33,34]. 本文通过密度泛函计算, 对 Fe_3O_4 中 3d 和 4d 元素的掺杂行为 ($M_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$, $M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Y}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Tc}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Ag}, \text{Cd}$) 以及掺杂对饱和磁化强度和磁各向异性的影响进行系统的研究. 结果表明, 除了 Cu, Pd 和 Ag 的掺杂外, 大多数 3d 和 4d 元素的掺杂都是放热过程. Zn, Ag 和 Cd 的掺杂会提高 Fe_3O_4 的 M_S , 其中 Cd 的掺杂还会大大增大磁各向异性, 且对 Fe_3O_4 的电子性能几乎没有影响, 而 Zn 的掺杂对磁各向异性影响很小.

2 计算方法

部分计算是使用从头算模拟软件包 (VASP) 进行的^[35]. 经测试平面波基组的动能截断设置为 450 eV 是足够的. 电子-离子相互作用通过投影增强波 (PAW) 电势来描述^[36]. 对于交换关联泛函, 使用广义梯度近似 (GGA) 下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 函数^[37]. 根据我们之前对磁铁矿的研究, 采用有效 U - J 值为 3.5 eV 的库仑修正来处理 3d 电子之间的强相关效应^[38]. 每个原子上的总能量和力的收敛标准分别为 10^{-4} eV 和 $0.02 \text{ eV}/\text{\AA}$.

使用含有 24 个 Fe 原子和 32 个 O 原子的 Fe_3O_4 晶胞来研究 III 族元素的掺杂. 采用 Monkhorst-Pack 方案生成的 k 点网格. 在所有几何优化中 k 点网格选择为 $3 \times 3 \times 3$, 在计算电子态密度 (DOS) 时 k 点网格选择为 $5 \times 5 \times 5$. 在一个 Fe_3O_4 晶胞中掺杂一个 3d 或 4d 原子. 掺杂剂可以替代四面体 Fe (Fe_T) 或八面体 Fe (Fe_O). 能量差 $\Delta E = E_T - E_O$ 用于评估掺杂行为, 其中 E_T 和 E_O 分别代表掺杂剂取代 Fe_T 和 Fe_O 的掺杂 Fe_3O_4 的总能量. 因此, 负 ΔE 意味着掺杂剂倾向于取代 Fe_T , 正 ΔE 意味着掺杂剂倾向于取代 Fe_O .

为了准确计算能量差 ΔE 和态密度, 进行杂化泛函计算. 由于 VASP 使用的是平面波基组, 其杂化泛函计算量很大. 因此对于杂化泛函计算, 采用基于密度泛函理论 (DFT) 的 CRYSTAL17 程序^[39], 将 Kohn-Sham 轨道展开为高斯型轨道进行杂化泛函计算. 根据以往的研究, 杂化泛函 HSE06^[40] 方法可以很好地描述 Fe_3O_4 体系^[38,41,42]. 因此, 采用 HSE06 杂化泛函. 根据之前用于 Fe_3O_4 的方案, 全电子基组 (O|8-411G* 和 Fe|8-6-411G*) 用于 O 和 Fe (参考文献^[38,41,42]). V, Cr, Co, Zn, Tc 和 Cd 的全电子基组为 8-6-411d31G, 8-6-411d41G, 8-6-411d41G, 8-6-411d31G, 9-7-6-311d631G 和 9-7-6-311d631G. 对于 Cu 和 Y, 全电子基组分别根据 s632111p33111d311 和 s6332111p52111d421 收缩方案生成. 对于 Sc, Ti, Mn, Ni, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd 和 Ag, 采用了经过充分评估的有效核心赝势 (ECP) 技术^[43,44]. 对于 Sc, Ti, Mn, Ni, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd 和 Ag 考虑的价电子为 $3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$, $3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$, $3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$, $3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$, $4s^2 4p^6 5s^2 4d^2$, $4s^2 4p^6 5s^1 4d^4$, $4s^2 4p^6 5s^1 4d^5$, $4s^2 4p^6 5s^1 4d^7$, $4s^2 4p^6 5s^1 4d^8$, $4s^2 4p^6 4d^{10}$ 和 $4s^2 4p^6 5s^1 4d^{10}$.

3 结果与讨论

首先考虑 Fe_3O_4 中 3d 和 4d 过渡金属元素的掺杂行为. Fe_3O_4 中有两种 Fe 原子, 四面体位点的 Fe 原子 (Fe_T) 和八面体位点的 Fe 原子 (Fe_O). 掺杂时, 过渡金属杂质既可能替代 Fe_T 又可能代替 Fe_O . 为了验证掺杂行为, 按照方法部分中的说明计算了能量差 $\Delta E = E_T - E_O$, 结果列于表 1 中. 结果表明, Zn, Ag 和 Cd 更倾向于取代 Fe_T , 而其他过渡金属更倾向于取代 Fe_O .

表 1 过渡金属掺杂 Fe_3O_4 的能量差 $\Delta E = E_{\text{T}} - E_{\text{O}}$, 其中 E_{T} 和 E_{O} 分别表示掺杂剂取代四面体 Fe 和八面体 Fe 的掺杂 Fe_3O_4 的总能量 (数据来源于 CRYSTAL17 的杂化泛函计算)

Table 1. Energy difference $\Delta E = E_{\text{T}} - E_{\text{O}}$ for transition metal doped Fe_3O_4 , where E_{T} and E_{O} represent the total energy of doped Fe_3O_4 with the dopant replacing tetrahedral Fe and octahedral Fe, respectively (data is from HSE calculation with CRYSTAL17).

杂质	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	
$\Delta E / \text{eV}$	0.70	0.10	0.37	1.48	0.10	0.13	0.95	0.19	-0.14	
杂质	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
$\Delta E / \text{eV}$	4.23	0.13	0.01	0.72	2.14	2.27	1.31	0.96	-0.29	-0.32

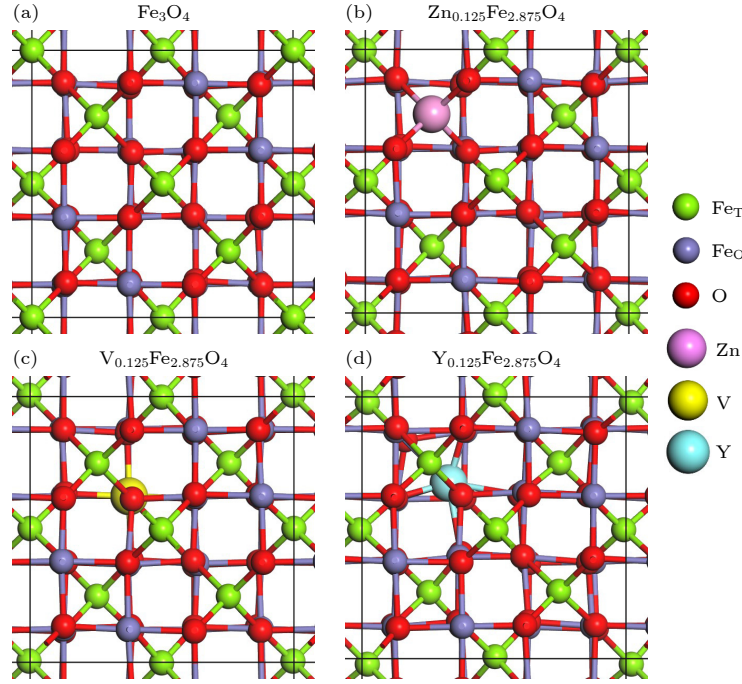


图 1 (a) 完美 Fe_3O_4 , (b) $\text{Zn}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$, (c) $\text{V}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$ 和 (d) $\text{Y}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$ 的优化结构 (数据来源于 CRYSTAL17 的杂化泛函计算)

Fig. 1. Optimized structures of (a) perfect Fe_3O_4 , (b) $\text{Zn}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$, (c) $\text{V}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$, and (d) $\text{Y}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$ (data is from HSE calculation with CRYSTAL17).

表 2 过渡金属掺杂 Fe_3O_4 的形成能 E_{f} (数据来源于 VASP 的 PBE + U 计算)

Table 2. Formation energy E_{f} of transition metal doped Fe_3O_4 (data is from PBE + U calculation with VASP).

杂质	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	
E_{f} /eV	-6.45	-5.75	-4.94	-4.97	-3.72	-2.09	-1.69	0.21	-1.93	
杂质	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
E_{f} /eV	-5.42	-6.09	-5.23	-2.60	-2.18	-1.00	-0.62	0.54	1.12	-0.61

Fe_3O_4 , $\text{Zn}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$, $\text{V}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$ 和 $\text{Y}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$ 的优化结构如图 1 所示. 对于 Ag 和 Cd 掺杂, 优化结构与 $\text{Zn}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$ 相同. 对于 Sc, Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh 和 Pd, 优化结构与 $\text{V}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$ 相同. 除 Y 掺杂外, 掺杂后未观察到明显的晶格畸变. 这是因为, Y 具有非常大的原子半径.

为了评估掺杂的可行性, 掺杂不同过渡元素

的 Fe_3O_4 的形成能 (E_{f}) 计算如下:

$$E_{\text{f}} = E_{\text{d}} - E_{\text{i}} - E_{\text{dopant}} + E_{\text{Fe}}, \quad (1)$$

其中, E_{d} 和 E_{i} 分别是掺杂 Fe_3O_4 和本征 Fe_3O_4 的能量, E_{dopant} 是掺杂原子在其体相中的能量, E_{Fe} 是体心立方相铁中一个 Fe 原子的能量. 表 2 列出了所有掺杂 Fe_3O_4 的形成能. 因此, 对于大多数掺杂剂, 包括 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh 和 Cd 的掺杂是一个放

热过程. 相反, Cu, Pd 和 Ag 的掺杂是吸热过程. 特别是 Ag 掺杂的 E_f 高达 1.12 eV, 这意味着 Ag 很难在 Fe_3O_4 中掺杂.

对于完美的 Fe_3O_4 , 每个晶胞的总磁矩 (m_{tot}) 为 32 μ_B . m_{tot} 可以通过晶体场理论很好地解释, 即在 Fe_3O_4 中, 所有 Fe 离子都处于高自旋态^[38,42]. 对于八面体位置的 Fe^{3+} (Fe_O^{3+}), 高自旋 3d⁵ 电子构型给出了 5 μ_B 的原子磁矩, 而对于四面体位点的 Fe^{3+} (Fe_T^{3+}), 原子磁矩为 -5 μ_B . 对于八面体位点的 Fe^{2+} , 高自旋 3d⁶ 电子构型给出了 4 μ_B 的原子磁矩. 在 Fe_3O_4 晶胞中, 有 8 个 Fe_T^{3+} , 8 个 Fe_O^{3+} 和 8 个 Fe_O^{2+} , 导致 m_{tot} 为 32 μ_B .

总磁矩 m_{tot} 是所有原子上磁矩的总和. 对于完美的 Fe_3O_4 , 每个晶胞 (24 个 Fe 原子和 32 个 O 原子) 的 m_{tot} 为 32 μ_B . 理想情况下, 在大的外部磁场下, 所有磁畴具有相同的磁化方向. 在这种情况下, 饱和磁化强度 (M_S) 可以视为每单位质量的 m_{tot} . M_S 是每个晶胞的 m_{tot} 除以一个晶胞的质量. 一般情况下, M_S 的单位为 emu/g, 其中 1 μ_B 等于 9.274×10^{-21} emu. 对于完美 Fe_3O_4 体相, 其一个晶胞的总磁矩 m_{tot} 为 32 μ_B , 对应的 M_S 为 96.4 emu/g. 所以 m_{tot} 越大意味着 M_S 越大. 因此, 仔细研究了掺杂 Fe_3O_4 的 m_{tot} . 图 2 总结了过渡金属掺杂对 m_{tot} 的影响. 根据图 2, 大多数掺杂剂都会降低 m_{tot} . 然而, Zn, Ag 和 Cd 的掺杂会增加 m_{tot} . 掺杂对磁矩的影响取决于 3 个方面. 首先, 掺杂对 m_{tot} 的影响主要取决于掺杂剂是否取代 Fe_T 或 Fe_O , 因为 Fe_T 和 Fe_O 是反铁磁耦合的. Fe_T 的替代有利于整体磁矩. 根据上面的讨论, 只有 Zn, Ag 和 Cd 更倾向于替代 Fe_T . 因此, 只有当掺杂 Zn, Ag 和 Cd 时才能提高 m_{tot} , 如图 2 所示. 其次, 掺杂对 m_{tot} 的影响还取决于掺杂剂的原子磁矩. 如果掺杂剂与 Fe_O 自旋平行, 则掺杂剂会对 m_{tot} 作出积极贡献. 否则, 掺杂剂会对 m_{tot} 产生负面影响. 但由表 3 可知, 除了 Pd 之外, 其他掺杂剂要么具有负磁矩 (自旋与 Fe_O 反平行), 要么没有

磁矩. Pd 的正磁矩仅为 1.30 μ_B , 远小于 Fe_O^{3+} 的磁矩 (约 4.3 μ_B) 和 Fe_O^{2+} (约 3.8 μ_B). 因此, Pd 掺杂会略微降低 m_{tot} . 最后, 掺杂剂的价态会影响 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的比例, 进而影响 m_{tot} . Sc 和 Ti 均取代了 Fe_O , Sc 和 Ti 的磁矩可以忽略不计. 然而, $\text{Sc}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$ 的 m_{tot} 比 $\text{Ti}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$ 大 1 μ_B . 这是由于 Fe_3O_4 中 Sc(3+) 和 Ti(4+) 的价态不同所致. Ti^{4+} 的掺杂打破了原来的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比例, 将 1 个 Fe_O^{3+} 转变为 Fe_O^{2+} , 从而使 m_{tot} 减小了 1 μ_B . 需要注意的是, 根据形成能, Ag 很难掺杂到 Fe_3O_4 中. 考虑到上述因素, Zn 和 Cd 是提高 Fe_3O_4 的 M_S 的良好候选材料.

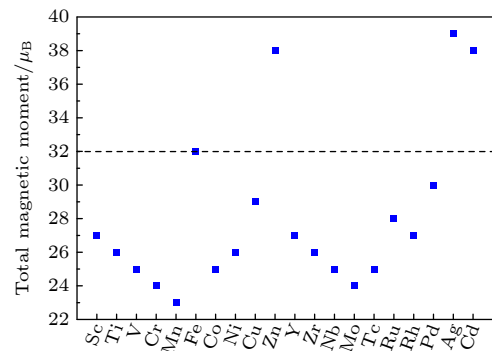


图 2 掺杂不同过渡金属元素的 Fe_3O_4 的总磁矩 (数据来源于 CRYSTAL17 的杂化泛函计算)

Fig. 2. Total magnetic moment of Fe_3O_4 doped with different transition metal elements (data is from HSE calculation with CRYSTAL17).

除了 M_S 之外, 磁各向异性对于磁热疗中 Fe_3O_4 的 SAR 也至关重要. 因此, 研究了 $\text{Zn}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$ 和 $\text{Cd}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$ 的磁各向异性. $\text{Zn}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$, $\text{Cd}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$ 和本征 Fe_3O_4 的磁各向异性如图 3 所示. 对于本征 Fe_3O_4 , 磁各向异性能量仅为每个晶胞约 0.2 meV. 易磁化轴在 [111] 和 [110] 方向之间. 对于 $\text{Zn}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$, 每个晶胞的磁各向异性能量约为 0.25 meV, 与本征 Fe_3O_4 相似, 易磁化轴为 [111] 方向. 相比之下, Cd 掺杂会极大地影响 Fe_3O_4 的磁各向异性, 将磁各向异性能量增大到每

表 3 Fe_3O_4 掺杂时 3d 和 4d 过渡金属原子的原子磁矩 (m) (数据来源于 CRYSTAL17 的杂化泛函计算)

Table 3. Atomic magnetic moment (m) of 3d and 4d transition metal atoms when doped in Fe_3O_4 (data is from HSE calculation with CRYSTAL17).

杂质	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	
m/μ_{B}	-0.06	-0.12	-2.02	-3.05	-4.76	-2.76	-1.78	0.01	0.07	
杂质	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
m/μ_{B}	-0.09	-0.22	-0.52	-2.66	-1.91	0.11	-0.09	1.30	0.12	0.07

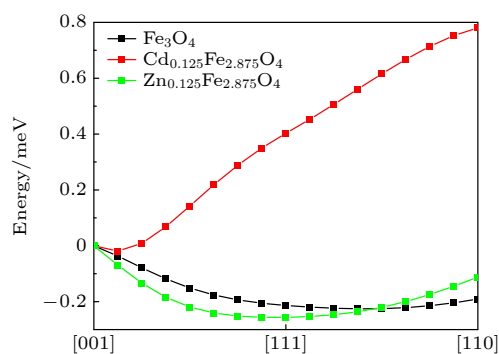


图3 本征和掺杂的 Fe_3O_4 的磁各向异性, 图中横坐标为不同的磁化方向, 磁化轴从 [001] 方向开始沿着 (1, -1, 0) 面旋转到 [111] 方向, 中间均匀取 7 个数据点, 再从 [111] 方向沿着 (1, -1, 0) 面旋转到 [110] 方向, 中间也均匀取 7 个数据点 (数据来源于 VASP 的 PBE + U 计算)

Fig. 3. Magnetic anisotropy of Fe_3O_4 with and without doping. The abscissas in the figure represent different magnetization directions. The magnetization axis starts from the [001] direction and rotates along the (1, -1, 0) plane to the [111] direction. Seven data points are evenly taken in the middle, and then the magnetization axis rotates from the [111] direction along the (1, -1, 0) plane to the [110] direction, and 7 data points are evenly taken in the middle (data is from PBE + U calculation with VASP).

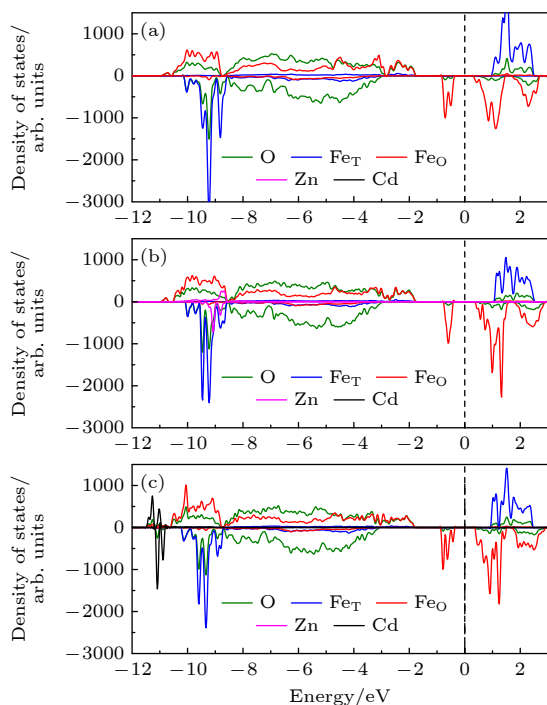


图4 (a) 未掺杂的完美 Fe_3O_4 , (b) $\text{Zn}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$, (c) $\text{Cd}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$ 的投影态密度, 费米能级归零, 如黑色虚线所示 (数据来源于 CRYSTAL17 的杂化泛函计算)

Fig. 4. Projected density of states of (a) perfect Fe_3O_4 without doping, (b) $\text{Zn}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$, (c) $\text{Cd}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$. The legend of colors is on the top, the Fermi level is scaled to zero as indicated by the dashed black lines (data is from HSE calculation with CRYSTAL17).

个晶胞约 0.8 meV. $\text{Cd}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$ 的易磁化轴变为 [001] 方向. 自旋-轨道耦合是磁晶各向异性产生的主要来源. Cd 元素 (第 48 号元素) 比 Fe 元素 (第 26 号元素) 重得多, 其电子的自旋-轨道耦合效应比 Fe 中的明显, 这是 Cd 掺杂能够显著提升 Fe_3O_4 的磁各向异性的主要原因.

为了研究掺杂对 Fe_3O_4 电子性能的影响, 计算了本征 Fe_3O_4 , $\text{Zn}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$ 和 $\text{Cd}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$ 的投影态密度 (PDOS), 如图 4 所示. 未掺杂的 Fe_3O_4 计算为带隙是 0.79 eV 的半导体. 价带顶和导带底均源自 FeO , 这与我们之前的结果一致 [38]. 有趣的是, Zn 和 Cd 的掺杂对费米能级附近的电子态几乎没有影响. 这是因为杂质态的能级位置非常深. 对于 $\text{Zn}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$, Zn 的态位于费米能级以下约 8 eV. 对于 $\text{Cd}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$, Cd 的态位于费米能级以下约 10.5 eV. 综上所述, 低浓度的 Zn 和 Cd 掺杂不会在带隙中引起任何缺陷态.

4 结 论

通过密度泛函计算, 研究了 3d 和 4d 过渡金属元素 (包括 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag 和 Cd) 的掺杂对 Fe_3O_4 磁矩和磁各向异性的影响. 结果表明, 只有 Ag, Zn, Cd 掺杂才能提高 Fe_3O_4 的 M_S . 然而, 根据形成能计算, 很难将 Ag 掺杂到 Fe_3O_4 中. 因此, Zn 和 Cd 是提高 Fe_3O_4 的 M_S 的良好候选者. 有趣的是, Cd 的掺杂也会大大增大磁各向异性, 这对于 SAR 具有重要意义. 此外, Cd 和 Zn 的掺杂不会在费米能级附近引起任何缺陷态. 本研究结果表明, Cd 掺杂是提高 Fe_3O_4 的 M_S 和磁各向异性的可行方法, 这对于 Fe_3O_4 作为药物递送和磁热材料的应用具有重要意义.

参考文献

- [1] Perez J M, Josephson L, O'Loughlin T, Högemann D, Weissleder R 2002 *Nat. Biotechnol.* **20** 816
- [2] Liu J, Sun Z, Deng Y, Zou Y, Li C, Guo X, Xiong L, Gao Y, Li F, Zhao D 2009 *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** 5875
- [3] Wu W, Wu Z, Yu T, Jiang C, Kim W S 2015 *Sci. Technol. Adv. Mater.* **16** 023501
- [4] Martinkova P, Brtnicky M, Kynicky J, Pohanka M 2018 *Adv. Healthc. Mater.* **7** 1700932
- [5] Pankhurst Q A, Thanh N T K, Jones S K, Dobson J 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 224001
- [6] Gupta A K, Gupta M 2005 *Biomaterials* **26** 3995

- [7] Sun C, Lee J S H, Zhang M 2008 *Adv. Drug. Deliv. Rev.* **60** 1252
- [8] Pankhurst Q A, Connolly J, Jones S K, Dobson J 2003 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36** R167
- [9] Laurent S, Forge D, Port M, Roch A, Robic C, Vander Elst L, Muller R N 2008 *Chem. Rev.* **108** 2064
- [10] Colombo M, Carregal-Romero S, Casula M F, Gutiérrez L, Morales M P, Böhm I B, Heverhagen J T, Prosperi D, Parak W J 2012 *Chem. Soc. Rev.* **41** 4306
- [11] Mitchell M J, Billingsley M M, Haley R M, Wechsler M E, Peppas N A, Langer R 2021 *Nat. Rev. Drug Discov.* **20** 101
- [12] Dilnawaz F, Singh A, Mohanty C, Sahoo S K 2010 *Biomaterials* **31** 3694
- [13] Wang Y, Zhao R B, Wang S B, Liu Z M, Tang R K 2016 *Biomaterials* **75** 71
- [14] Liao S H, Liu C H, Bastakoti B P, Suzuki N, Chang Y, Yamauchi Y, Lin F H, Wu K C 2015 *Int. J. Nanomed.* **10** 3315
- [15] Rajan A, Sharma M, Sahu N K 2020 *Sci. Rep.* **10** 15045
- [16] Sun S, Zeng H 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 8204
- [17] Hou Y, Yu J, Gao S 2003 *J. Mater. Chem.* **13** 1983
- [18] Sun S, Zeng H, Robinson D B, Raoux S, Rice P M, Wang S X, Li G 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 273
- [19] Park J, An K, Hwang Y, Park J G, Noh H J, Kim J Y, Park J H, Hwang N M, Hyeon T 2004 *Nat. Mater.* **3** 891
- [20] Tian Y, Yu B B, Li X, Li K 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 2476
- [21] Kovalenko M V, Bodnarchuk M I, Lechner R T, Hesser G, Schäffler F, Heiss W 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 6352
- [22] Yang H, Ogawa T, Hasegawa D, Takahashi M 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 07D526
- [23] Kim D, Lee N, Park M, Kim B H, An K, Hyeon T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 454
- [24] Zhao L, Duan L 2010 *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010** 5635
- [25] Zhang L H, Wu J J, Liao H B, Hou Y L, Gao S 2009 *Chem. Commun.* **29** 4378
- [26] Li X, Liu D, Song S, Wang X, Ge X, Zhang H 2011 *CrystEngComm* **13** 6017
- [27] Cheng X L, Jiang J S, Jiang D M, Zhao Z J 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 12588
- [28] Zheng R K, Gu H, Xu B, Fung K K, Zhang X X, Ringer S P 2006 *Adv. Mater.* **18** 2418
- [29] Zhao L J, Zhang H J, Xing Y, Song S Y, Yu S Y, Shi W D, Guo X M, Yang J H, Lei Y Q, Cao F 2008 *Chem. Mat.* **20** 198
- [30] Woo K, Hong J, Choi S, Lee H W, Ahn J P, Kim C S, Lee S W 2004 *Chem. Mat.* **16** 2814
- [31] Li Q, Kartikowati C W, Horie S, Ogi T, Iwaki T, Okuyama K 2017 *Sci. Rep.* **7** 9894
- [32] Liu J, Bin Y, Matsuo M 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 134
- [33] Ahghari M R, Amiri-khamakani Z, Maleki A 2023 *Sci. Rep.* **13** 1007
- [34] Qi Z L, Joshi T P, Liu R P, Liu H J, Qu J H 2017 *J. Hazard. Mater.* **329** 193
- [35] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [36] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [37] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [38] Liu H, Di Valentin C 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 25736
- [39] Dovesi R, Orlando R, Erba A, Zicovich-Wilson C M, Civalleri B, Casassa S, Maschio L, Ferrabone M, De La Pierre M, D'Arco P, Noël Y, Causà M, Rérat M, Kirtman B 2014 *Int. J. Quantum Chem.* **114** 1287
- [40] Krukau A V, Vydrov O A, Izmaylov A F, Scuseria G E 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 224106
- [41] Liu H, Di Valentin C 2018 *Nanoscale* **10** 11021
- [42] Liu H, Di Valentin C 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 186101
- [43] Hay P J, Wadt W R 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 299
- [44] Durand P, Barthelat J C 1975 *Theor. Chim. Acta* **38** 283

SPECIAL TOPIC—Modification of material properties by defects and dopants

Regulation of magnetic moment and magnetic anisotropy of magnetite by doping transition metal elements^{*}Ren Yan-Ying¹⁾ Li Ya-Ning²⁾ Liu Hong-Sheng²⁾ Xu Nan¹⁾ Guo Kun¹⁾
Xu Zhao-Hui¹⁾ Chen Xin^{1)†} Gao Jun-Feng^{2)‡}¹⁾ (*The Second Hospital of Dalian Medical University, Dalian 116024, China*)²⁾ (*Department of Physics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*)

(Received 2 November 2023; revised manuscript received 28 December 2023)

Abstract

Magnetic Fe₃O₄ nanoparticles show promising applications in nanomedicine. The saturation magnetization (M_S) and magnetic anisotropy are critical for the applications of Fe₃O₄ nanoparticles in drug delivery and magnetic hyperthermia. Here, by density functional computation, the doping effects of 3d and 4d transition metal elements (including Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag and Cd) on the magnetic properties of Fe₃O₄ are investigated in-depth. A conventional cell of Fe₃O₄, containing 24 Fe atoms and 32 O atoms, has been used to investigate the doping of group III elements. One 3d or 4d atom is doped in one conventional cell of Fe₃O₄, resulting in the formation of X_{0.125}Fe_{2.875}O₄ where X represents the dopant. The results show that the doping of most 3d and 4d transition metal elements will reduce the total magnetic moment, while the doping of Ag, Zn and Cd in Fe₃O₄ will increase the total magnetic moment by 19%–22%. However, it is hard to dope Ag into Fe₃O₄ according to the positive formation energy. Therefore, Zn and Cd are good candidates to improve the M_S of Fe₃O₄. The doping of Zn and Cd has also an influence on the magnetic anisotropy of Fe₃O₄. For Zn_{0.125}Fe_{2.875}O₄, the magnetic anisotropy energy is about 0.25 meV per cell, which is slightly larger than that of intrinsic Fe₃O₄ (0.2 meV per cell). Interestingly, the doping of Cd (Cd_{0.125}Fe_{2.875}O₄) will greatly increase the magnetic anisotropy energy to 0.8 meV per cell, which is significant for the specific absorption rate in the magnetic hyperthermia application. In addition, the doping of Zn and Cd will not induce any defect states in the band gap according to the density of states. Zn_{0.125}Fe_{2.875}O₄ and Cd_{0.125}Fe_{2.875}O₄ are both semiconducting and both the top of valence band and the bottom of conduction band originate from octahedral Fe. This is because the impurity states are very deep in energy. Our research results show that doping Cd is a feasible way to improve the performance of Fe₃O₄ as a material for drug delivery and magnetic hyperthermia.

Keywords: saturation magnetization, magnetic anisotropy, density functional theory, Fe₃O₄**PACS:** 61.72.-y, 61.50.Ah**DOI:** 10.7498/aps.73.20231744

^{*} Project supported by the Interdisciplinary Innovation Project of the Second Hospital of Dalian Medical University, China (Grant Nos. 2022JCXYB21, 2022JCXYB01), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 123374174, 12374253, 12004064, 12074053), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant Nos. DUT22LK11, DUT22QN207), and the Research Fund for International Cooperation of DUT-BSU Joint Institute, China (Grant No. ICR2202).

[†] Corresponding author. E-mail: chenxincjz@gmail.com

[‡] Corresponding author. E-mail: gaojf@dlut.edu.cn

过渡金属元素掺杂对磁铁矿磁矩及磁各向异性的调控

任延英 李雅宁 柳洪盛 徐楠 郭坤 徐朝辉 陈鑫 高峻峰

Regulation of magnetic moment and magnetic anisotropy of magnetite by doping transition metal elements

Ren Yan-Ying Li Ya-Ning Liu Hong-Sheng Xu Nan Guo Kun Xu Zhao-Hui Chen Xin Gao Jun-Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 066104 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231744

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231744>

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

Verwey相变处 Fe_3O_4 的结构、磁性和电输运特性

Structure, magnetic and transport properties of Fe_3O_4 near verwey transition

物理学报. 2020, 69(4): 040505 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191763>

具有不同交换偏置方向的外延 FeGa/IrMn 双层膜的磁各向异性与磁化翻转

Magnetic anisotropy and reversal in epitaxial FeGa/IrMn bilayers with different orientations of exchange bias

物理学报. 2022, 71(12): 127501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220166>

双二次交换作用和各向异性对反铁磁体相变温度的影响

Effect of biquadratic exchange and anisotropy on the critical temperature of antiferromagnet

物理学报. 2020, 69(10): 107501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200077>

基于密度泛函理论的 $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$ 分子外场效应研究

Investigation of external electric field effect on $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$ molecule by density functional theory

物理学报. 2018, 67(6): 063102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172022>

N^+ 注入修复外延 Fe 膜面内六重磁对称

Recovering in-plane six-fold magnetic symmetry of epitaxial Fe films by N^+ implantation

物理学报. 2019, 68(12): 126102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190131>

氮化铁薄膜晶相合成热分析及其磁性

Thermal analysis on crystal phase synthesis of iron nitride film and its magnetic properties

物理学报. 2019, 68(11): 118101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182195>