

FeCoRE 磁交换常数第一性原理计算和居里温度提高机制研究

李志伟^{1,2}, 朱颖丽^{1,2}, 罗港涛^{1,2}, 陈平安^{1,2}, 李享成^{1,2}

(1. 武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081;

2. 武汉科技大学 高温电磁材料与结构教育部重点实验室, 武汉 430081)

摘要: 信息通讯和军事电子技术发展对磁性材料的高温磁性提出了越来越高的要求, 研究高温环境下高效稳定工作的磁性材料具有重要意义. 本文结合第一性原理和蒙特卡洛方法, 研究了 Fe、Co 比例和稀土元素 (Gd、Tb、Dy) 掺杂对合金 FeCo 晶体结构、磁交换常数和高温磁性的影响. 结果表明随着 Co 含量增加, 合金晶体结构从体心立方简单和面心立方转变, 当 Co 含量为 50% 时, Fe-Co 键长最短, 最近邻磁交换常数从 18.05 meV 增加到 30.03 meV, 使 FeCo 的居里温度提高到 1580 K, 相比于 Fe 的居里温度增幅达到 60%. 将稀土元素掺入 FeCo 体系后, 发现 3.125% 含量 Er、Dy、Tb 的掺杂对合金 FeCo 居里温度分别有 60K、45K 和 20K 的提高, 电子构型重构导致强的稀土元素与 Fe 和 Co 之间的交换作用是居里温度提升的主要原因.

关键词: 高温磁性; 第一性原理; 蒙特卡洛; 磁交换常数

中图分类号: O482.54

文献标志码: A

DOI: 10.19855/j.1000-0364.2025.046005

First-principles calculation of FeCoRE magnetic exchange constant and study on the mechanism of Curie temperature increase

LI Zhi-Wei^{1,2}, ZHU Ying-Li^{1,2}, LUO Gang-Tao^{1,2}, CHEN Ping-An^{1,2}, LI Xiang-Cheng^{1,2}

(1. The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. Key Laboratory of High Temperature Electromagnetic Materials and Structure of MOE,

Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: The development of information communication and military electronics technology puts forward higher and higher requirements on the high-temperature magnetism of magnetic materials, and it is of great significance to study the magnetic materials that work efficiently and stably in high-temperature environments. In this paper, the effects of Fe, Co ratio and rare earth elements (Gd, Tb, Dy) doping on the crystal structure, magnetic exchange constant and high-temperature magnetism of FeCo alloys are investigated by combining the first nature principle and Monte Carlo method. The results show that the crystal structure of the alloy changes from body-centered cubic to simple and face-centered cubic with the increase of Co content. When the Co content is 50%, the Fe-Co bond length is the shortest, and the nearest-neighbor magnetic exchange constant is increased from 18.05 meV to 30.03 meV, which increases the Curie temperature of FeCo to 1580 K, and results in an increase of 60% in Curie temperature compared with that of Fe. After doping rare earth elements into the FeCo system, it is found that the doping of 3.125% Er, Dy, and Tb content increases the Curie temperature of

收稿日期: 2023-11-02

基金项目: 国家自然科学基金(51972242, 52304410); 湖北省重大项目(2023BAA003); 武汉科技大学“十四五”湖北省优势特色学科(群)项目(2023A0504)

作者简介: 李志伟(1999—), 男, 湖北荆门人, 在读硕士, 师承李享成教授, 从事磁性材料的研究. E-mail: lizhiwei@wust.edu.cn

通信作者: 朱颖丽. E-mail: yinglizhu@wust.edu.cn; 李享成. E-mail: lixiangcheng@wust.edu.cn

FeCo by 60 K, 45 K, and 20 K, respectively, and the electronic configuration reconstruction leads to a strong exchange between rare earth elements and Fe and Co, which is the main reason for the Curie temperature increase.

Key words: High temperature magnetism; First principle; Monte Carlo; Magnetic exchange constant

1 引言

高温磁性材料在能源、环保、汽车、航空等多个领域有着广泛的应用^[1,2],通常以散装形式用于电机、制动器^[3]、存储和自旋电子设备中,是开发各种新型器件和装备的关键^[4,5].电力电子器件的微型化、节能化和轻量化发展,对机械和电子设备用磁性材料的强磁性和热稳定性提出了更高的需求.目前,高温磁性材料主要包括钕铁硼、钕钴合金、铁氧体等.但是,传统铁磁材料在高温下磁性大幅降低,其中钕铁硼居里温度在 590 ~ 650 K 范围内,钕钴合金居里温度在 973 K 左右,仍然难以满足目前对磁性材料日益增加的使用需求.因此,寻找高温环境下可维持较强磁性的材料成为了研究热点.

具有体心立方(bcc)结构的 FeCo 具有高的磁化强度和居里温度,受到国内外研究人员的广泛关注^[6-8].实验研究表明在 Fe 基合金中,Co 部分取代 Fe 会提高非晶态形成能力,并提高居里温度. Rajeevan 和 Justin^[9]近年设计出多畴 Fe-Co-Ni 合金颗粒,其磁晶各向异性低于 Fe 和 FeCo,在 20 - 25 kJ/m³ 左右,具有高温应用潜力. Wang^[10]研究发现用 Co 替代 Fe_{73.5}Cu₁Mo₃Si_{13.5}B₉ 中的 Fe 后,合金展现出良好的高温软磁特性,在 873 K 和 10 KHz 下仍能维持 1000 的初始磁导率值;通过将 Ge 掺杂进入 FeCo 合金,制备出了居里温度更高的高温磁性材料,达到 1123 K^[11]; Wu 等人^[12,13]通过第一性原理计算研究了 FeCo 合金的电子结构和磁学特性,发现单轴各向异性增强了磁性材料的交换耦合.虽然目前高温磁性材料的研究取得了显著成果,但对于具有更高居里温度和更强高温磁性新材料的研究仍面临较大挑战,尤其缺少理论上的组分创新性设计和机制研究.

磁交换常数是表示原子间磁耦合作用强弱的重要参数,通过磁交换常数计算,可指导高居里温度材料的设计. Boullant^[14]和 Benelli^[15]等人的研究证明,结合密度泛函理论(DFT)计算的磁交换常数和蒙特卡洛模拟得到的居里温度值,与实验结果相符,表明这种理论计算方法是可行的.

Ul Ahsan 和 Singh^[16]计算研究 Co@Fe 结构的磁交换常数及居里温度,发现随着 Co 尺寸增加,表面积减小引起原子相互作用减弱,从而使居里温度降低. Fukazawa 等人^[17]通过第一性原理计算研究了掺杂原子对 NdFe₁₂ 磁性复合材料居里温度的影响,发现 Ge 和 As 的 4p 轨道会与 Fe 的 3p 轨道产生强相互作用,可使居里温度提高到 1201 K 和 Jakobsson^[18]利用理论计算发现四方畸变会导致 B2 型 FeCo 的磁交换常数减弱,从而使居里温度降低.

本文以 FeCo 为研究对象,基于 DFT 研究 Fe、Co 比例和稀土掺杂,对晶体结构、原子磁矩和磁交换常数的影响;利用蒙特卡洛方法,模拟 FeCo 基合金的磁矩-温度曲线,阐明 FeCo 基合金居里温度的提升机制,期望为高居里温度磁性材料的设计提供理论指导.

2 计算模型及方法

本文采用基于 DFT 的 VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)^[19-21]软件包计算磁性原子间的磁交换常数.对 Fe、FeCo₃、FeCo、Fe₃Co 和 Co 结构进行几何优化,得到能量基态.采用 GGA^[22](Generalized gradient approximation)交换关联泛函下的 PBE(Pwedenw - Bueke - Ernzerhof)形式和 PAW(Project augmented wave)赝势^[23]来计算电子与电子之间的交换作用,总能计算中用局域密度近似(LDA+U)^[24]的排斥能 U,来处理 d 电子或者 f 电子轨道的强关联相互作用,能带采用 Hubbard^[25]模型,其它轨道则按照 Kohn-Sham 方程求解.根据结构几何优化模型,设置截断能为 400 eV,电子自洽迭代收敛标准为 10⁻⁵ eV,原子弛豫收敛标准为 -0.02 eV/Å.

Fe 和 Co 的最近邻和次近邻磁交换常数表示为 J_1 和 J_2 , Fe₃Co、FeCo、FeCo₃ 原子之间的磁交换常数包括 J_{Fe-Fe} 、 J_{Co-Co} 、 J_{Fe-Co} , 磁交换常数的计算方法如下.

图 1 为 FeCo 4 × 4 × 1 超胞晶体结构图, Fe₁ 和 Co₂ 之间的磁交换常数,将其标记为 $J_{Fe_1-Co_2}$ 格点.体系能量计算公式如下:

$$E = J_{12}\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{S}_1 \cdot \vec{K}_1 + \vec{S}_2 \cdot \vec{K}_2 + E_0 \quad (1)$$

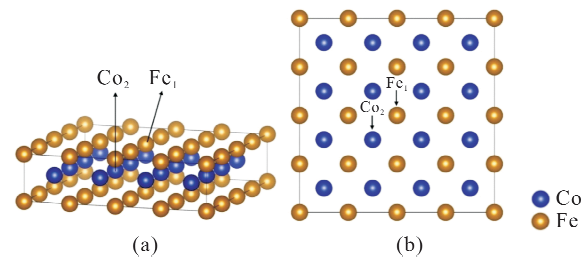


图 1 FeCo 的 $4 \times 4 \times 1$ 超胞晶体结构图: (a) 整体结构; (b) 俯视图

Fig. 1 $4 \times 4 \times 1$ supercell structure of FeCo: (a) overall; (b) vertical view

式中 J_{12} 为 Fe_1 和 Co_2 之间的磁交换常数, $\vec{S}_1 \cdot \vec{K}_1$ 为 Fe_1 与除 Co_2 外与其它格点间的交换能量, $\vec{S}_2 \cdot \vec{K}_2$ 为 Co_2 与除 Fe_1 外格点间的交换能量, E_o 为其它能量.

第二步构建四种不同的磁性状态 (S_1, S_2, S_o), 式中 S_o 指图 1(b) 中 1 原子和 2 原子以外原子的自旋方向. 若 + 为自旋向上, - 为自旋向下, 则四种磁性状态可分别表示为 (+, +, +), (+, -, +), (-, +, +), (-, -, +). 构建这四种磁性状态后, 使用 VASP 软件包分别计算这四种磁性状态的能量 E_1, E_2, E_3 和 E_4 , 则能量表达式分别为:

$$\begin{aligned} E_1 &= E_o + E_o + J_{12}S^2 + K_1S + K_2S \\ E_2 &= E_o + E_o - J_{12}S^2 + K_1S - K_2S \\ E_3 &= E_o + E_o - J_{12}S^2 - K_1S + K_2S \\ E_4 &= E_o + E_o + J_{12}S^2 - K_1S - K_2S \end{aligned} \quad (2)$$

联立(2)方程组可以求解 J_{12} :

$$J_{12} = \frac{E_1 + E_4 - E_2 - E_3}{4S^2} \quad (3)$$

在统计力学中, 一个热力系统处于某个特定状态 α 的概率正比于玻尔兹曼因子 $e^{-E_\alpha/k_B T}$, 所以可以定义配分函数为对所有状态的玻尔兹曼因子求和^[26]:

$$Z = \sum_{\alpha} e^{-E_\alpha/k_B T} \quad (4)$$

其中 k_B 是玻尔兹曼常数, T 是系统的温度, E_α 是系统在 α 状态的能量. 蒙特卡洛方法就可以从我们指定的概率分布 P_α 中随机的选取子状态来达到要求. 假设选取了 n 个状态, 那么得到的观测量期望值的近似值 Q_θ 就可以表示为^[27]:

$$Q_\theta = \sum_{i=1}^n Q_{\alpha_i} \rho_{\alpha_i}^{-1} e^{-E_{\alpha_i}/k_B T} / \sum_{j=1}^n \rho_{\alpha_j}^{-1} e^{-E_{\alpha_j}/k_B T} \quad (5)$$

其中状态的选取数量 n 越大, 就可以得到一个越精确的近似值, 而当 n 趋于无穷大时就可以得到 $Q_\theta = \langle Q \rangle$. 本研究的蒙特卡洛模拟基于伊辛模

型. 伊辛模型的哈密顿量可以写成如下形式^[28]:

$$H = -J_1 \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - J_2 \sum_{\langle i,k \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_k \cdots \quad (6)$$

其中 J_n 为磁交换耦合系数, 例如, J_1 和 J_2 分别代表最近邻交换系数和次近邻交换系数. \vec{S}_i 和 \vec{S}_j 分别为能量最小化时 i, j 格点的局部自旋力矩. Fe、Co 和 FeCo 合金的交换系数如表 1 所示. 在计算过程中, 构建了一个具有周期性边界条件 $20 \times 20 \times 20$ 模拟单元, 对于 FeCo 合金, 考虑了 $J_{\text{Fe-Fe}}$, $J_{\text{Fe-Co}}$ 和 $J_{\text{Co-Co}}$ 的作用. 模拟的温度范围设定为 300 ~ 2000 K, 基于单自旋翻转动力学算法, 温度点每隔 0.1 K 进行 10^5 次 Metropolis 过程平衡步骤, 然后再进行 10^5 次 Metropolis 过程采样并计算平均磁矩, 得到磁矩 - 温度曲线.

3 结果与讨论

3.1 晶体结构

表 1 为结构优化后 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ 的晶体结构、晶格参数以及原子坐标. 根据能量最低最稳定原则, 随着 x 的增加, 其稳态结构依次从 $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ 晶型的 Fe 变化为 $\text{P4}/\text{mmm}$ 晶型的 Fe_3Co 、 $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ 晶型的 FeCo 和 FeCo_3 , 以及 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ 晶型的 Co. 随着晶体结构发生转变, Fe-Co 键长也随之先变长后变短再变长, 在 $x = 0.5$ 时 Fe-Co 键最短, 为 2.459 Å, 此时 Fe-Co 之间的交换作用较强.

表 2 为计算所得各组份相对能量, 由表格可得, 随着 x 增加, 各原子平均能量先减小后增大, 并在 $x = 0.5$ 时, 分子有最低的相对能量 -7.491 meV/atom, 当 $x = 0.75$ 时, 分子有最高的相对能量 -7.420 meV/atom. 可推断出分子相对能量受原子键长影响, Fe-Co 键越短, 分子越趋于稳定.

3.2 磁矩和磁交换常数

基于得到的基态, 使用 VASP 磁性计算模块计算 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ 的原子磁矩和各磁性状态下的总能, $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ 中原子磁矩是基于自洽场计算得出的. 表 3 为计算得到的不同组分的总磁矩和原子磁矩. 可以发现, 随着 x 增加, 体系的平均原子磁矩降低, 这归因于 Fe 原子 3d 层轨道孤电子比 Co 原子多, 导致 Fe 的原子磁矩大于 Co 的原子磁矩, 随着 Co 原子浓度增加, 体系的磁性减弱.

表 4 展示了依据 Fe-Fe、Fe-Co、Co-Co 间

表 1 Fe_{1-x}Co_x 优化后晶体结构、晶格参数及原子坐标

Table 1 Crystal structure, lattice parameters and atomic coordinates of Fe_{1-x}Co_x

Materials	Structures	Lattice constants/Å	Cell volumes/Å ³	Bond lengths/Å	Atom coordinates
Fe	Im $\bar{3}$ m	$a = b = c = 2.840$	22.906	Fe – Fe: 2.482	Fe: 2a, (0, 0, 0)
Fe ₃ Co	P4/mmm	$a = b = 4.033$ $c = 2.842$	46.221	Fe – Co: 2.504	Fe: 1c, (0.5, 0.5, 0) Fe: 2e, (0, 0.5, 0.5) Co: 3c, (0, 0, 0)
FeCo	Pm $\bar{3}$ m	$a = b = c = 2.843$	22.990	Fe – Co: 2.459	Fe: 1a, (0, 0, 0) Co: 3c, (0.5, 0.5, 0.5)
FeCo ₃	Pm $\bar{3}$ m	$a = b = c = 3.542$	44.430	Fe – Co: 2.853	Fe: 1a, (0, 0, 0) Co: 3c, (0.5, 0.5, 0)
Co	Fm $\bar{3}$ m	$a = b = c = 3.521$	43.651	Co – Co: 2.484	Co: 4a, (0, 0, 0)

表 2 Fe_{1-x}Co_x 各结构相对能量

Table 2 Relative energy of Fe_{1-x}Co_x

Materials	Total energies (meV/atom)	Formation energies (meV/atom)
Fe	-7.449	0
Fe ₃ Co	-7.491	-0.042
FeCo	-7.504	-0.055
FeCo ₃	-7.420	0.029
Co	-7.451	0.002

表 4 Fe_{1-x}Co_x 的磁交换常数

Table 4 Magnetic exchange constant of Fe_{1-x}Co_x

Fe _{1-x} Co _x	J_{ij}/meV		
	Fe – Fe	Co – Co	Fe – Co
$x = 0$	$J_1 = 18.05$ $J_2 = 7.66$	–	–
$x = 0.25$	27.84	26.77	32.54
$x = 0.5$	30.03	25.85	32.76
$x = 0.75$	28.20	22.98	30.55
$x = 1$	–	$J_1 = 18.64$ $J_2 = 9.09$	–

表 3 Fe_{1-x}Co_x 总平均磁矩和原子磁矩

Table 3 Total average magnetic moments and magnetic moments of each atom in Fe_{1-x}Co_x

Fe _{1-x} Co _x	$M/\mu\text{B}\cdot\text{atom}^{-1}$		
	Total	Fe	Co
$x = 0$	2.702	2.702	–
$x = 0.25$	2.582	2.862	1.740
$x = 0.5$	2.496	3.108	1.883
$x = 0.75$	2.189	2.925	1.830
$x = 1$	1.978	–	1.978

3.3 Fe_{1-x}Co_x 的居里温度

图 2(a) 为 Fe、Co 和 FeCo 合金的平均磁矩 – 温度曲线. 从图中可以看出, FeCo 合金平均磁矩和温度的曲线在和 300 K ~ 1 000 K 时趋于平缓, FeCo 合金在较低温度时表现为铁磁性. 在 1 000 K 后平均磁矩迅速下降, 随着热扰动增加, 自旋的无序也在增加, 其平均磁矩便会减小. 当平均磁矩降到 0.1 ~ 0.15 μB 并随温度升高趋于平缓, 转变温度附近的平均磁矩 – 温度曲线变宽并失去其临界性, 此时 FeCo 合金表现为顺磁性. 对于铁磁性材料, 自旋结构或多或少以相同的方式演变. 所有的原子自旋在 0 K 处平行, 使得相关的磁矩指向与显示纯铁磁顺序相同的方向. 随着温度的升高, 热能最终克服了交换能量, 并产生了随机效应, 使更多的自旋失去方向. 最终, 有序性完全丧失, 在非常高的温度下达到顺磁性状态.

图 2(b) 为合金居里温度随 x 变化的折线图, 可以得出计算居里温度与文献大致相符, 并在 $x = 0.5$ 时有最高的居里温度 1580 K. 随着 Co 占比增加, 电子构型重构间接导致轨道各向异性常数和单轴各向异性常数的减小, 而铁磁性 H_{FM} 降低、反铁磁性 H_{AFM} 、 H_{AAFM} 增大, 总的磁性态能量增加,

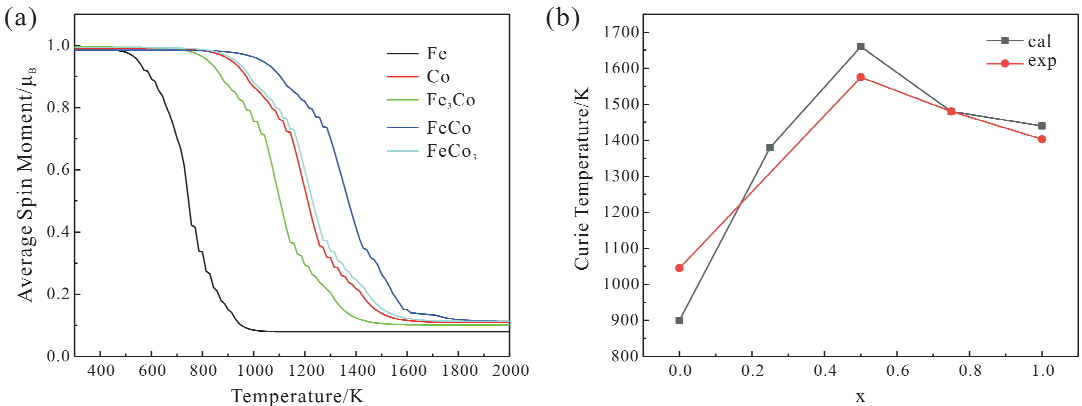


图 2 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ 的平均磁矩 - 温度曲线及居里温度^[29]

Fig. 2 Average magnetic moment - temperature curves and Curie temperatures of $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ ^[29]

这使得交换耦合常数磁交换系数增加. 而 Co 达到一定的浓度后, 结构趋于稳定, 此时 Fe - Co 键长达到相对的较低值, Co 含量增加则导致其铁磁性增大, 反铁磁性减小, 使得磁交换系数减小. 此时由于交换系数的增大或减小会进一步导致自旋的无序增加幅度减小或增大, 其对应的居里温度便会随之改变.

3.4 FeCoRE (RE = Tb, Dy, Er) 的计算

基于计算所得 FeCo 模型, 将 RE (Tb、Dy、Er) 取代部分 Co 原子掺入 FeCo 中. 使用 VASP 磁性计算模块计算 FeCoRE 的原子磁矩和各磁性状态下的总能, FeCo 中原子磁矩是基于自洽场计算得出的. 再根据总能联立方程组得到各原子间磁交换常数, 最后将所得磁交换常数利用蒙特卡洛方法得到其磁矩 - 温度曲线.

表 5 为 FeCo 掺入 Tb、Dy、Er 的晶体结构和晶格常数, 以 FeCo 为原胞, 对体系中部分 Co 原子进行原位取代, 故晶格类型未改变. 其中, 由于更大原子半径的稀土元素掺入, 晶体常数变大, 总体积变大. Er 原子的掺入使晶格体积变化最大, 由于大原子半径的原子掺入, Fe 和 Co 之间的平均距离减小, 两原子间的相互交换作用增强. 表 6 为 FeCo 掺入 Tb、Dy、Er 计算所得原子磁矩, 随着稀土元素的掺入, 体系中 Fe 元素和 Co 元素的磁矩减弱, 其中稀土元素磁性大小从大到小为 Er、Dy 和 Tb.

表 7 为 FeCo 掺入 Tb、Dy、Er 计算所得磁交换常数, 根据计算结果可以看出在随稀土元素的掺入, Fe - Fe、Co - Co 和 Fe - Co 之间的交换耦合常数有所减小, 并产生了新的交换耦合 Fe - RE 和 Co - RE. 掺入稀土元素导致原先的交换作用减弱, 稀土元素与 Fe 和 Co 之间产生交换作用, 这

表 5 FeCoRE (RE = Tb, Dy, Er) 的晶体结构

Table 5 Crystal structure of FeCoRE (RE = Tb, Dy, Er)

Materials	Structures	Lattice constants/ \AA	Cell volumes/ \AA^3	Bond lengths/ \AA
FeCo	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$	$a = b = c = 2.843$	22.990	Fe - Co: 2.459
$\text{Fe}_{16}\text{Co}_{15}\text{Tb}$	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$	$a = b = c = 2.859$	23.369	Fe - Co: 2.441
$\text{Fe}_{16}\text{Co}_{15}\text{Dy}$	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$	$a = b = c = 2.853$	23.222	Fe - Co: 2.448
$\text{Fe}_{16}\text{Co}_{15}\text{Er}$	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$	$a = b = c = 2.865$	23.517	Fe - Co: 2.438

表 6 FeCoRE (RE = Tb, Dy, Er) 原子磁矩

Table 6 Magnetic moments of each atom of FeCoRE (RE = Tb, Dy, Er)

FeCoRE	$M/\mu_B \cdot \text{atom}^{-1}$		
	Fe	Co	RE
FeCo	3.108	1.883	-
$\text{Fe}_{16}\text{Co}_{15}\text{Tb}$	3.062	1.842	0.151
$\text{Fe}_{16}\text{Co}_{15}\text{Dy}$	3.047	1.815	0.237
$\text{Fe}_{16}\text{Co}_{15}\text{Er}$	3.031	1.833	0.381

表 7 FeCoRE (RE = Tb, Dy, Er) 的磁交换常数

Table 7 Magnetic exchange constant of FeCoRE (RE = Tb, Dy, Er)

FeCoRE	J_{ij}/meV				
	Fe - Fe	Co - Co	Fe - Co	Fe - RE	Co - RE
$\text{Fe}_{16}\text{Co}_{15}\text{Tb}$	28.36	25.25	29.88	28.22	29.14
$\text{Fe}_{16}\text{Co}_{15}\text{Dy}$	28.77	24.36	30.55	28.36	29.56
$\text{Fe}_{16}\text{Co}_{15}\text{Er}$	28.64	25.82	29.64	25.66	26.34

个交换作用要强于原先被取代原子.

图 3 为 FeCo 合金掺入 Tb、Dy、Er 元素的平均磁矩 - 温度曲线. 从图中可以看出, 稀土元素的掺入使得材料居里温度少量提高, 提高程度从高到低依次为 Er、Dy、Tb, 提升分别为 60 K, 45

K 和 20 K. 随着稀土元素的掺入, 电子构型重构导致 Fe 和 Co 之间的交换作用减弱, 产生了更强的稀土元素与 Fe 和 Co 之间的交换作用, 磁交换作用增强导致居里温度的提升.

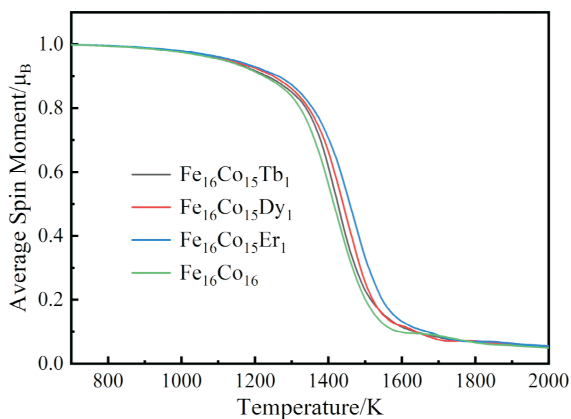


图3 FeCoRE (RE = Tb、Dy、Er) 的平均磁矩 - 温度曲线 缩小横坐标范围

Fig. 3 Average magnetic moment - temperature curve of FeCoRE (RE = Tb, Dy, Er)

4 结 论

在本研究中, 利用 LDA + U 基于 DFT 的第一性原理计算, 推导并计算了 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ 晶体结构、原子磁矩和磁交换常数随组分的变化趋势, 并依据磁交换常数进行蒙特卡洛模拟得到平均磁矩 - 温度曲线, 从而确定各组分的居里温度, 并对有高居里温度的组分进行稀土掺杂. 计算结果表明当 $x = 0.5$ 时, FeCo 具有相对较高的居里温度, 为 1580 K. 研究表明, 当 $0 \leq x \leq 0.5$ 时, 随 Co 的掺入, 电子构型重构间接导致轨道各向异性常数和单轴各向异性常数的减小, 晶体结构发生一定的收缩, 原子间距减小, 相互之间的交换作用增强, 导致磁交换常数和居里温度增加. 当 $x > 0.5$ 时, Co 的掺入导致晶体结构发生膨胀, 原子间距增大, 相互之间的交换作用减弱, 导致磁交换常数和居里温度降低. 稀土元素的掺入导致电子构型重构, 稀土元素与 Fe 和 Co 的交换作用强于原先 Fe 和 Co 的交换作用, 磁交换作用增强导致居里温度的提升, 其中 Er、Dy、Tb 分别对 Fe-Co 居里温度有 60 K、45 K、20 K 提升. 本文通过计算材料的晶体结构和高温磁性, 阐明了 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ 合金居里温度的提升机制, 设计高居里温度 FeCo 掺杂稀土体系, 为设计出高居里温度磁性材料提供了新思路.

参考文献:

- [1] Liu Z, Zhang S, Wang X, *et al.* Realization of a half metal with a record - high Curie temperature in perovskite oxides [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34: 2200626.
- [2] Li Z, Tang M, Huang J, *et al.* Magnetic anisotropy control with Curie temperature above 400 K in a van der Waals ferromagnet for spintronic device [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34: 2201209.
- [3] Zuo Y, Fang Z, Fan D, *et al.* Interrelation between lattice structures and polarization in high Curie temperature piezoelectric $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.46}\text{Ce}_{0.04}\text{Ti}_{4-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ ceramics [J]. *Ceram. Int.*, 2022, 48: 9297.
- [4] Liu M, Xiao J Z, Zhou Q Q, *et al.* Regulation of magnetic, optical and electrical properties of rare earth element Eu - doped LiCaN new diluted magnetic semiconductor [J]. *J. At. Mol. Phys.*, 2022, 39: 016006 (in Chinese) [刘明, 肖竞争, 周芊芊, 等. 稀土元素 Eu 掺杂 LiCaN 新型稀磁半导体的磁光电性质调控 [J]. 原子与分子物理学报, 2022, 39: 016006]
- [5] Hirohata A, Sukegawa H, Yanagihara H, *et al.* Roadmap for emerging materials for spintronic device applications [J]. *IEEE Trans. Magn.* 2015, 51: 1.
- [6] Hasegawa T, Niibori T, Takemasa Y, *et al.* Stabilisation of tetragonal FeCo structure with high magnetic anisotropy by the addition of V and N elements [J]. *Sci. Rep.*, 2019, 9: 5248
- [7] Wang Y. *Study on FeCo based magnetic microwave absorbing material* [D]. Nanjing: Nanjing University, 2020 (in Chinese) [王岩. FeCo 基磁性吸波材料研究 [D]. 南京: 南京大学, 2020]
- [8] Wang B, Zhang Y, Ma L, *et al.* MnX ($X = \text{P}, \text{As}$) monolayers: a new type of two - dimensional intrinsic room temperature ferromagnetic half - metallic material with large magnetic anisotropy [J]. *Nanoscale*, 2019, 11: 4204.
- [9] Rajeevan V, Justin J R. Structural and magnetic properties of Ni substituted FeCo alloy obtained through polyol process [J]. *J Magn. Magn. Mater.*, 2022, 563: 170016.
- [10] Wang D X. *Effects of element doping on phase structure and magnetic performance of nanocrystalline $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ - based alloys* [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2017 (in Chinese) [王东鑫. 元素添加对 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ 基纳米晶合金相结构和磁性能的影响研究 [D]. 北京: 北京工业大学, 2017]
- [11] Zhu Y, Li X, Chen P, *et al.* Synthesis, oxidation resistance and microwave absorbing properties of FeCo -

- based heterostructures [J]. *Ceram. Int.*, 2020, 46: 23985.
- [12] Wu D, Zhang Q, Liu J P, *et al.* First – principles prediction of enhanced magnetic anisotropy in FeCo alloys [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92: 052503.
- [13] Yang J, Wang Z, Jia Y Y, *et al.* Mechanism of high temperature exchange coupling in FeCo based nanocrystalline alloys [J]. *Acta Phys. Sin.*, 2010, 59: 8148 (in Chinese) [杨静,王治,贾芸芸等. FeCo 基纳米晶合金高温交换耦合作用机理 [J]. 物理学报 2010, 59: 8148]
- [14] Boullant E, Cano J, Journaux Y, *et al.* The utilization of classical spin Monte Carlo methods to simulate the magnetic behavior of extended three – dimensional cubic networks incorporating M(II) ions with an $S=5/2$ ground state spin [J]. *Inorg. Chem.*, 2001, 40: 3900.
- [15] Benelli C, Cano J, Journaux Y, *et al.* A decanuclear Iron(III) single molecule magnet: use of Monte Carlo methodology to model the magnetic properties [J]. *Inorg. Chem.*, 2001, 40: 188.
- [16] Ul Ahsan J, Singh H. Temperature dependent magnetization in Co@Fe Nanoparticles [J]. *Physica B*, 2022, 627: 413488.
- [17] Fukazawa T, Akai H, Harashima Y, *et al.* First – principles investigation of $\text{Nd}(\text{Fe}, \text{M})_{12}$ ($\text{M} = \text{K} - \text{Br}$) and $\text{Nd}(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ge}, \text{As})_{12}$: possible enhancers of Curie temperature for NdFe_{12} magnetic compounds [J]. *Acta Mater.*, 2022, 226: 117597.
- [18] Jakobsson A, Mavropoulos P, Sanyal B, *et al.* Tuning the Curie temperature of FeCo compounds by tetragonal distortion [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 103: 102404.
- [19] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total – energy calculations using a plane – wave basis set [J]. *Phys. Rev. B*, 1996, 54: 11169.
- [20] Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented – wave method [J]. *Phys. Rev. B*, 1996, 54: 11169.
- [21] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of *ab – initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane – wave basis set [J]. *Comp. Mater. Sci.*, 1996, 6: 15.
- [22] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77: 3865.
- [23] Maintz S, Deringer V L, Tchougréeff A L, *et al.* Analytic projection from plane – wave and PAW wavefunctions and application to chemical – bonding analysis in solids [J]. *J. Comput. Chem.*, 2013 34: 2557.
- [24] Solovyev I V, Dederichs P H, Anisimov V I. Corrected atomic limit in the local – density approximation and the electronic structure of dimpurities in Rb [J]. *Phys. Rev. B*, 1994, 50: 16861.
- [25] Jackeli G, Khaliullin G. Mott insulators in the strong spin – orbit coupling limit: from Heisenberg to a quantum compass and Kitaev models [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 102: 017205.
- [26] Petersen K J, Brinkerhoff J R. On the lattice Boltzmann method and its application to turbulent, multiphase flows of various fluids including cryogenics: a review [J]. *Phys. Fluids*, 2021, 33: 041302.
- [27] Lallemand P, Luo L S, Krafczyk M, *et al.* The lattice Boltzmann method for nearly incompressible flows [J]. *J. Comput. Phys.*, 2021, 431: 109713.
- [28] Skubic B, Hellsvik J, Nordström L, *et al.* A method for atomistic spin dynamics simulations: implementation and examples [J]. *J. Phys. Condens. Matter*, 2008, 20: 315203.
- [29] Xu S Y, Lu B Q, Zheng Y, *et al.* Experimental study on the thermoelectric potential of transition metals Fe, Co, Ni near the Curie point [J]. *Acta Phys. Sin.*, 2006, 55: 2529 (in Chinese) [徐绍言,陆博翹,郑亚茹,等. 过渡金属 Fe, Co, Ni 居里点附近热电势的实验研究 [J]. 物理学报, 2006, 55: 2529]