

Mn 掺杂锶铁氧体 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 电子结构及磁性的第一性原理研究

王 中^{1,2}, 查显弧², 吴 泽¹, 黄 庆², 都时禹²

(1. 哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040; 2. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 先进能源材料工程实验室, 宁波 315210)

摘 要: 为了揭示掺杂离子对具有磁铅石构型的锶铁氧体材料磁性能的影响, 本研究探讨了锶铁氧体及其锰掺杂体系的稳定构型及其磁结构。研究结果表明, 锶铁氧体为亚铁磁性, 与前期的研究结果相吻合。通过比较 GGA 和 GGA+U 计算方法, 发现 U 值的选取对体系的电子结构和原子磁矩有显著影响。当 U 值为 3.7 eV 时, 体系由金属性转变为自旋向上带隙为 1.71 eV 的半导体。原胞总磁矩为 40 μ_B 。对于 Mn 替换掺杂的 $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ 体系, 通过不同占据位能量比较, 当单个 Mn 原子替换($x=0.5$)时, Mn 离子优先占据 Fe (12k)位置; 而当两个 Mn 原子替换 Fe 原子($x=1.0$)时, 两个 Mn 分别占据 Fe (12k)和 Fe (2a)位置。Mn 掺杂对锶铁氧体的结构影响较小, 但对于体系的总磁矩和电子结构有较明显的影响。在 Mn 含量 $x=0.5$ 和 $x=1.0$ 时, 自旋向上带隙值分别降低到 0.85 和 0.59 eV, 原胞的总磁矩为 39 和 38 μ_B 。本研究可为实验研究提供理论指导。

关 键 词: 锶铁氧体; Mn 掺杂; 第一性原理; 电子结构; 磁矩

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

First-principles Study on Electronic and Magnetic Properties of Mn-doped Strontium Ferrite $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

WANG Zhong^{1,2}, ZHA Xian-Hu², WU Ze¹, HUANG Qing², DU Shi-Yu²

(1. School of Material Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China; 2. Engineering Laboratory of Advanced Energy Material, Material Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Science, Ningbo 315201, China)

Abstract: To reveal influence of doping ions on the magnetic properties of strontium ferrite materials with magnetoplumbite configurations, we studied the stable configurations and magnetic structures of strontium ferrite with and without manganese doping. The results show that the strontium ferrite is ferrimagnetic, which is consistent with the previous reports. Comparing the GGA and GGA+U approaches, the U value exhibits a significant impact on the electronic structures and atomic magnetic moments. When 3.7 eV is adopted for U value, the system changed from a metal to a semiconductor with a spin up band gap of 1.71 eV. The total magnetic moment of the pure strontium ferrite is 40 μ_B . For the $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ system, the site preference of Mn substituting Fe is investigated with $x=0.5$ and $x=1.0$. When $x=0.5$, the single doping Mn atom preferentially occupies the Fe (12k) site. For $x=1.0$, the two Mn atoms preferentially occupy the Fe (12k) and Fe (2a) sites, respectively. Doping Mn has little impact on the lattice structure of strontium ferrite, but have a significant effect on the total magnetic moments and electronic structures. When $x=0.5$

收稿日期: 2018-12-29; 收到修改稿日期: 2019-02-11

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFB0700100) National Key Research and Development Programme (2016YFB0700100)

作者简介: 王 中(1992-), 男, 硕士研究生. E-mail: wzong@nimte.ac.cn; 查显弧(1988-), 男, 副研究员. E-mail: zhaxianhu@nimte.ac.cn

通讯作者: 都时禹, 研究员. E-mail: dushiyu@nimte.ac.cn; 吴 泽, 副教授. E-mail: wupuqiming@163.com

and $x=1.0$, the band gap values for spin up electrons reduced to 0.85 and 0.49 eV, and the total magnetic moments reduced to 39 and 38 μ_B , respectively. This study may provide a theoretical foundation for future experimental studies.

Key words: $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$; Mn-doped; the first principles; electronic structure; magnetic moment

磁性材料在仪器仪表、通信设备、电动机、传感器等多个领域都有重要应用^[1-5]。铁氧体作为永磁材料的重要组成部分,其原材料丰富、工艺简单、成本低,获得了工业界的广泛青睐。铁氧体主要分为锶铁氧体和钡铁氧体,其中锶铁氧体的各向异性常数和矫顽力相对于钡铁氧体更高,并且重量更轻,易于满足生产领域对高档永磁铁氧体的需求^[6-8]。相对于含稀土金属的 Nd-Fe-B 磁性材料,锶铁氧体的矫顽力仍需进一步提高,结构较脆。因此,为了获得更高性能的锶铁氧体材料,实验和工业上常采用离子掺杂的方式来改善材料的性能。前期研究表明,采用 Ce^[9]、La^[10-11]、Sm^[12]、Pr^[13]、Nd^[14] 替换单个 Fe 离子,增加了锶铁氧体的矫顽力,对于 Zr-Cd^[15]、Er-Ni^[16]、Sn-Mg^[17]、Co-Nd^[18]、Mg-Ti^[19] 共掺杂替换 Fe 离子,改善了锶铁氧体的饱和磁化强度。在理论方面,Vivek 等^[20]采用第一性原理方法研究了 Al 掺杂锶铁氧体对其磁性的影响,确定不同 Al 含量替换的稳定构型,Al 掺杂同样提高了锶铁氧体的矫顽力。Liyange 等^[21]研究了 Zn-Sn 共掺杂对锶铁氧体磁性能的影响,获得了更高饱和磁化强度的掺杂体系。尽管已有大量的掺杂研究工作,但是对于 Fe 的邻近元素 Mn 掺杂锶铁氧体的尚未见相关报道。

我国具有丰富的 Mn 资源,制备工艺成熟。同时 Mn 是 Fe 的邻近元素,在掺杂工艺上更易实现。此外,从原子层电子排布来说, Mn 原子的最外层电子排布为 $3d^5 4s^2$,而 Fe 离子的最外层电子排布为 $3d^6 4s^2$, Mn 较 Fe 具有更高的电子自旋磁矩。因此,通过 Mn 掺杂锶铁氧体有望获得制备工艺简单、成本低、性能优的锶铁氧体体系。本研究采用第一性原理探讨了锶铁氧体的稳定磁结构以及计算方法的影响,并进一步考察了不同含量 Mn 掺杂锶铁氧体的稳定构型、电子结构以及磁性能,有望为未来实验室制备性能优良的锶铁氧体材料提供理论依据。

1 计算方法

基于第一性原理密度泛函理论,本研究所有计算工作都在平面波软件 VASP (Vienna *ab initio* simulation Package)^[22-23]中进行。交换关联泛函选取 GGA (Generalized Gradient Approximation)近似下的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerho)形式^[24],势函数选用

投影缀加波 PAW (Projector augmented-wave)势^[25-26],平面波截断能设为 520 eV。对于锶铁氧体以及 Mn 掺杂体系,选取 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 晶胞作为研究体系。对于晶格优化,布里渊区内 K 点采用 Monkhorst-Pach 方式的 $7 \times 7 \times 1$ 的网格^[27]。所有结构充分弛豫到每个原子的受力小于 0.01 eV/Å (1 Å=0.1 nm)。由于考察的结构含有 3d 过渡金属 Fe 和 Mn 元素,其电子间相互作用较强,GGA 一般低估体系能带带隙和晶格参数,本研究考察了 GGA+U 方法对体系进行修正。对于 Fe 和 Mn 的 3d 电子层,基于前期文献报道的结果,U 值分别选取为 3.7^[28]和 3.5 eV^[29-30]。

2 结果与讨论

2.1 未掺杂锶铁氧体构型

在考察 Mn 掺杂体系之前,首先考察锶铁氧体的结构及稳定的磁结构分布。锶铁氧体为六角晶格(图 1),空间群为 P6₃/MMC。晶胞结构中具有 64 个原子,包含 2 个 Sr 原子,24 个 Fe 原子以及 38 个 O 原子。根据原子等效占位的不同,Fe 的原子位置可

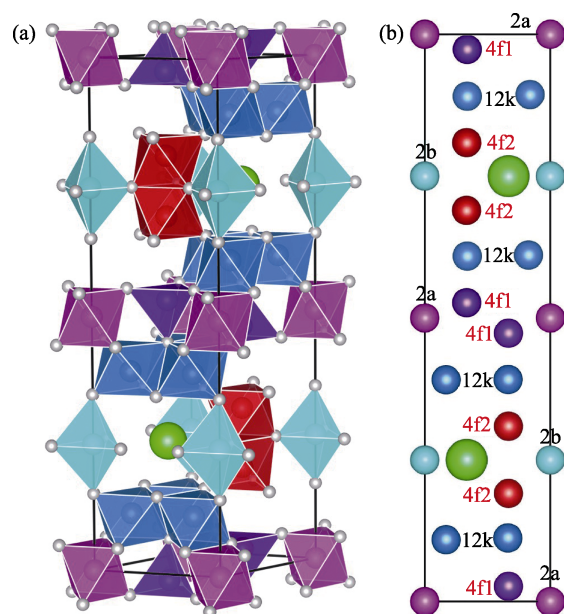


图1 锶铁氧体晶胞结构

Fig. 1 The unit cell of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

(a) The green ball denotes the Sr atom, the small grey ball denotes the O atom; (b) The blue, red, purple, magenta, and blue-green balls represent the Fe atoms in 12k, 4f2, 4f1, 2a, and 2b sites, respectively. The spin directions for different Fe^{3+} are labeled with different colors (black and red)

分为 2a、2b、4f1、4f2、12k 等五种不同占位。根据不同位置 Fe 原子磁矩方向的不同会形成铁磁以及多种亚铁磁构型。根据排列组合关系, 我们考察了 9 种可能的铁磁和亚铁磁构型, 具体构型如表 1 所示。其中“+”表示磁矩方向向上, “-”表示磁矩方向向下。通过结构弛豫不同的磁结构发现, 2a、2b 以及 12k 位置的 Fe 原子磁矩向上, 4f1 和 4f2 处 Fe 原子磁矩向下的亚铁磁构型具有最低的能量, 表明这种亚铁磁构型是锆铁氧体的稳定态。此计算结果与前期的文献报道相吻合^[31], 表明计算结果可靠。因此, 后续的电子结构、磁性能以及掺杂体系都将基于这种稳定的亚铁磁构型进行计算。

值得注意的是, 前述采用 GGA 方法比较了不同铁磁和亚铁磁结构分布, 获得了锆铁氧体稳定磁结构。但由于 Fe 原子含有高简并度的 d 电子轨道, 电子间的自相互作用较强, 需要考虑 U 值进行修正。基于之前文献的报道结果^[28], 我们对 Fe 原子的 d 轨道考虑 $U=3.7\text{ eV}$ 的修正。研究结果表明, 稳定的磁结构与 GGA 的计算结果相吻合, 但是结构和电子性能存在一定差异。对于稳定的磁结构, 其晶

格参数较不加 U 时有显著增加, 其水平面内以及垂直方向的晶格参数分别由 0.586 和 2.310 nm 增加到 0.594 和 2.319 nm。含 U 值计算得到的晶胞参数与实验测量值 $a=0.588\text{ nm}$, $c=2.304\text{ nm}$ 更吻合^[32], 表明加 U 计算对于锆铁氧体体系是必要的。此外, 表格 2 中给出了基于两种方法得到具体的原子磁矩。不加 U 时, 不同位置 Fe 原子磁矩在 $3.17\sim 3.73\ \mu_{\text{B}}$ 。加 U 后, 单个原子磁矩有较大幅度的增加, 磁矩范围为 $4.05\sim 4.18\ \mu_{\text{B}}$, 其中 12k 和 2a 位置磁矩略高于其他位置, 晶胞的总磁矩为 $40\ \mu_{\text{B}}$ 。对于电子结构的研究, 图 2 分别给出了锆铁氧体不加 U 和加 U 条件下的电子态密度和能带结构。不加 U 情况下, 能带结构和态密度如图 2(a~c)所示, 可以看出锆铁氧体呈现金属性, 与实验值测得的高电阻率明显不符^[33]。加 U 后, 锆铁氧体呈现半导体特性。从态密度图 2(d)中可以看出, 对于占据态来说, 12k、2a、2b 具有较大的自旋向上电子态, 而 4f1 和 4f2 具有较大的自旋向下电子态, 这与锆铁氧体亚铁磁构型相吻合。12k 和 2b 处 Fe 原子以及 O 原子态密度更接近体系的价带顶, 而导带底不同占据位的 Fe 原子以及 O 原子

表 1 不同磁构型锆铁氧体的晶格常数、相对能量和净磁矩
Table 1 Lattice parameters, relative total energies and magnetic moments of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ in different magnetic configurations

Spin direction of Fe ions in $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$					<i>a</i> /nm	<i>c</i> /nm	Energy/(eV·(unit cell) ⁻¹)	Moment/(μ_{B} ·(unit cell) ⁻¹)
2a	2b	4f1	4f2	12k				
+	+	+	+	+	0.5730	2.257	0	25.00
-	+	+	+	+	0.5690	2.239	0.5900	48.00
+	-	+	+	+	0.5740	2.266	0.1300	44.00
+	+	-	+	+	0.5770	2.264	0.3200	39.00
+	+	+	-	+	0.5870	2.324	0.4600	59.00
+	+	+	+	-	0.5820	2.300	-1.160	-7.000
-	-	+	-	+	0.5840	2.269	1.040	43.00
-	-	-	+	+	0.5790	2.245	-0.6800	28.00
+	+	-	-	+	0.5860	2.310	-2.820	40.00
					0.5880 ^a	2.304 ^a		

a: exp. Ref.[32]

表 2 GGA 和 GGA+U 条件下锆铁氧体的 Fe 原子磁矩及晶胞总磁矩(μ_{B})
Table 2 Magnetic moments (μ_{B}) of Fe atoms and total magnetic moments for $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ unit cell from GGA and GGA+U

Atom	Wyckoff site	Coordinates of atoms	Magnetic moment (GGA)	Magnetic moment (GGA+U)
Sr	2d	1/3, 2/3, 3/4	0	0
Fe(1)	2a	0, 0, 0	3.73	4.17
Fe(2)	2b	0, 0, 1/4	3.54	4.05
Fe(3)	4f1	1/3, 2/3, 0.0272	3.43	4.05
Fe(4)	4f2	1/3, 2/3, 0.1909	3.17	4.10
Fe(5)	12k	0.169, 0.338, 0.891	3.71	4.18
Total	—	—	38.5	40.0

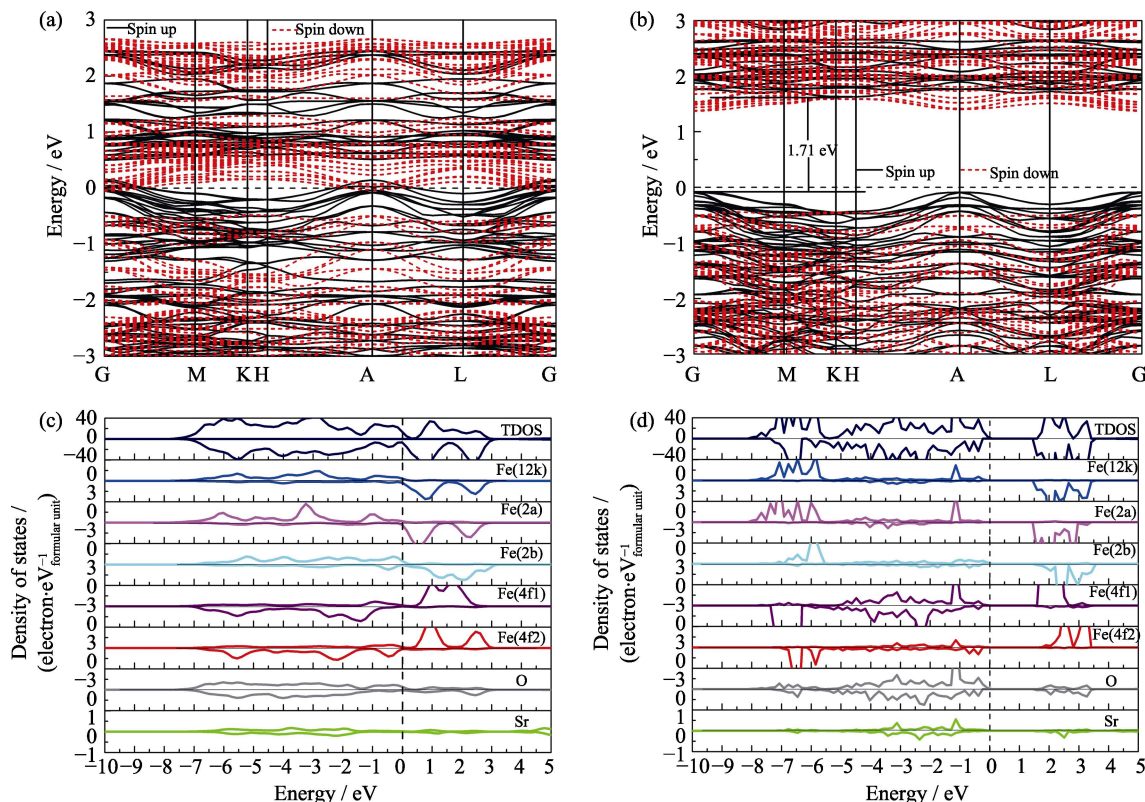


图 2 基于 GGA 计算的锶铁氧体的电子能带结构图(a)和总态密度、原子分态密度图(c),
基于 GGA+U 计算的锶铁氧体的电子能带结构图(b)和总态密度、原子分态密度图(d)

Fig. 2 Electronic band structure (a) and total density of states and atomic projected density (c) of states of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ from GGA, and electronic band structure (b), total density of states and atomic projected density (d) of states of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ from GGA+U

的态密度比较接近。整个能量区间内, Fe 和 O 原子的态密度有较大的重叠区间, 表明 Fe 和 O 原子之间有较强的轨道杂化和成键。通过加 U 计算, 获得的能带图如图 2 (b), 自旋向上带隙值为 1.71 eV, 自旋向下带隙值为 1.82 eV, 与实验测得的高电阻率较为符合。通过比较加 U 和不加 U 条件下晶格参数和电子结构的计算, 发现加 U 计算与实验结果更接近。所以后续掺杂体系的研究都采用 GGA+U 的方法。

2.2 Mn 掺杂锶铁氧体 $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ 对磁性及电子结构的影响

基于对锶铁氧体计算方法和稳定磁结构的讨论, 我们进一步采用 GGA+U 方法考察 Mn 掺杂锶铁氧体的本征物性。掺杂体系采用 $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ 表示。

基于文献[20]的报道, 我们考察了 ($x=0.5, 1.0$) 两种低含量掺杂构型。基于锶铁氧体的晶胞结构, $x=0.5$ 表示一个 Mn 原子在锶铁氧体晶胞中替换 Fe 原子; $x=1.0$ 表示两个 Mn 原子替换锶铁氧体晶胞中两个 Fe 原子。为了确定 Mn 原子是否可替换 Fe 以及更容易替换哪种类型的 Fe 原子, 根据公式(1)我们对替代能进行了计算:

$$E_{\text{sub}}(i) = E(\text{SFMO}(i)) - E(\text{SFO}) - \sum_{\alpha} n_{\alpha} \Delta\mu(\alpha) \quad (1)$$

公式中 $E(\text{SFMO}(i))$ 表示 Mn 原子取代 Fe 后掺杂锶铁氧体的总能量, $E(\text{SFO})$ 表示未掺杂锶铁氧体晶胞的总能量, $\Delta\mu(\alpha)$ 表示掺杂原子和原有原子在各自最稳定晶格中的能量差 ($\alpha = \text{Fe, Mn}$), n_{α} 表示 α 原子增加或减少的数量, 表 3 列出了计算结果。

从表 3 中可以看出, 单个 Mn 原子替代体系在不同取代位的能量差别较大。如在 12k 位置, 取代能能量最低, 为 -2.50 eV, 表明单个 Mn 原子替换, 首先取代 12k 位置的 Fe 原子; 在 2a 和 4f2 位置取

表 3 单个 Mn 原子替代掺杂锶铁氧体不同位置 Fe 原子的替代能 E_{sub} 、替代后的晶胞总磁矩 m_{tot} 和磁矩的改变大小 Δm_{tot}

Table 3 Substitution energies of single Mn substituted strontium ferrite with Mn substituted Fe in five different sites, the total magnetic moments of substituted $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ and their changes relative to the pristine $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

Substituted site	E_{sub}/eV	$m_{\text{tot}}/\mu_{\text{B}}$	Δm_{tot}
2a	-2.24	39.0	-1.00
12k	-2.50	39.0	-1.00
4f1	-1.86	39.0	-1.00
4f2	-2.03	41.0	1.00
2b	-0.34	49.0	9.00

代能量分别为-2.24 和-2.03 eV, 略高于 12k 位置。但是随着 Mn 含量的增加以及温度升高等效应, 这两个位置的 Fe 原子仍有一定可能被取代。由于 2b 位置的原子与 Sr 原子间距较小, 所以原子之间的相互作用较强。但是从理论计算发现, Mn 替换 2b 位置的 Fe 离子取代能最高, 为-0.34 eV, 说明 2b 位置的 Fe 与 Sr 的相互作用要比 Mn 与 Sr 更强。因此 Mn 原子与 Sr 原子之间存在较少的电子对, 导致取代 Fe 离子后磁矩增大。总体而言, 所有取代位的能量都为负值, 表明通过 Mn 掺杂取代在实验上易于实现, 只是不同位置 Fe 原子被取代的可能性存在差异。对于 Mn 取代后的体系的磁矩而言, 单个 Mn 原子取代对体系, 相对于 Al 原子的取代情形^[20], 磁矩的变化量相对较小, 如 2a、12k 和 4f1 位置的取代晶胞磁矩减小 1 μ_{B} , 而 4f2 位置取代晶胞磁矩增加 1 μ_{B} 。虽然 2b 位置取代磁矩增加较显著, 但其取代能较高, 被取代的可能性较低。因此, 可以看出, 通过 Mn 掺杂取代能较好地保持锶铁氧体的磁化强度。

两个 Mn 原子取代的 $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}(x=1.0)$ 结构如何, 本研究基于前面单个原子取代计算得到的取代能, 12k 和 2a 位置取代能量较低, 因此研究主要考察两个 Fe 原子在这两种位置的取代情形。类似之前文献报导对 Al 替代情形的分析^[20], 将不同位置取代的构型按照“[第一个 Mn 原子取代位, 第二个 Mn 原子取代位].编号”的格式进行标记。例如, 当两个 Mn 原子分别取代 2a 和 12k 位置时, 有两种不同的构型, 分别标记为[2a,12k].1 和 [2a,12k].2。将能量较低的十种替代构型列于表格 4 中。从表格中可以看出, 当两个 Mn 原子分别取代近邻的 2a 和

12k 位置 Fe 原子时, 取代能量最低为-4.02 eV, 表明两个 Mn 原子取代时优先取代 2a 和 12k 位置的 Fe 原子。值得注意的是, [12k, 12k].7, [12k,12k].6 以及 [2a,12k].2 的取代能与 [2a,12k].1 构型的取代能比较接近, 在实验上仍然存在一定的几率被取代。类似地, 本研究考察了掺杂后体系的磁矩变化。从表格中可以看出, 不管是最稳定的构型 [2a,12k].1 还是其他替代掺杂构型, 体系的磁矩都呈下降趋势, 且下降的幅度都为 2 μ_{B} 。体系的总磁矩随着 Mn 含量增加而减小。

为了更加深入理解掺杂体系磁矩的变化量, 我们考察了单个 Mn 原子替换掺杂 12k 和 2a 位置的 Fe 原子位, 以及两个 Mn 原子掺杂稳定构型 [2a,12k].1 中每个原子对总磁矩的贡献, 并与未掺杂体系进行对比, 具体数据如表格 5 所示。从表格中可以看出, 锶铁氧体的磁矩主要来源于 Fe 原子, 此外 O 原子有比较小部分的贡献。当单个 Mn 原子掺杂替换 12k 位 Fe 原子时, Mn 比 Fe 呈现的原子磁矩小, 为 3.798 μ_{B} , 较其替代的 Fe 原子, 磁矩减小了 0.383 μ_{B} 。由于 Mn 原子的取代, 影响了整体体系的键合作用, O 原子和间隙位的磁矩也出现减小, 导致整个晶胞的磁矩减小了 1 μ_{B} 。类似地, 当 Mn 取代 2a 位 Fe 原子时, Mn 较其替代的 Fe 磁矩减小了 0.299 μ_{B} , 体系的总磁矩减小了 1 μ_{B} 。在两个 Mn 原子取代 [2a,12k].1 构型中, 2a 和 12k 位置的 Mn 原子较其替代的 Fe 原子磁矩分别减小了 0.397 和 0.381 μ_{B} , 体系的总磁矩减小 2 μ_{B} 。

基于上面的讨论, 单个 Mn 优先取代 12k 位置的 Fe 原子, 而当两个 Mn 取代时, 优先取代近邻位置的 2a 和 12k 位置的 Fe 原子。随着 Mn 含量的增加, 体系的磁矩有较小幅度的减小。通过单个原子的磁矩的分析, 确定了磁矩变化量的根源。基于上述确定的稳定磁结构, 我们进一步探讨了 Mn 掺杂对体系的晶格参数以及电子结构的影响。表格 6 中给出了未掺杂锶铁氧体以及两种不同 Mn 含量掺杂的稳定构型的晶格参数和体积。与未掺杂锶铁氧体的晶格参数和体积相比, Mn 掺杂后晶格常数和体积变化不明显。Mn 掺杂 $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ 中 $x=0.5$ 时, 对应的平面内垂直方向上的晶格常数 a 和 c 分别为 0.594 和 2.319 nm。Mn 掺杂 $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ 中 $x=1.0$ 时, 对应的晶格常数 a 和 c 分别为 0.595 和 2.320 nm。与未掺杂的锶铁氧体晶格常数相比, 晶格常数的变化小于 0.34%。晶格和体积变化较小的原因主要是由于 Mn 原子的半径和 Fe 原子的半径比较接近, Mn 取代 Fe 原子后, 不会引起较大的晶格畸变。

表 4 两个 Mn 原子替换掺杂情况下, $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ($x=1.0$) 不同构型的取代能 E_{sub} , 晶胞磁矩 m_{tot} , 以及相对于未掺杂体系的晶胞磁矩变化量 Δm_{tot}

Table 4 Substitution energies E_{sub} , total magnetic moments m_{tot} and their changes Δm_{tot} relative to that of the pristine $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ for different configurations of $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}(x=1.0)$ with two Mn atoms substituted

Configurations	E_{sub}/eV	$m_{\text{tot}}/\mu_{\text{B}}$	Δm_{tot}
[2a, 2a]	-2.88	38.0	-2.00
[2a, 12k].1	-4.02	38.0	-2.00
[2a, 12k].2	-3.98	38.0	-2.00
[12k, 12k].1	-3.90	38.0	-2.00
[12k, 12k].2	-3.90	38.0	-2.00
[12k, 12k].3	-3.97	38.0	-2.00
[12k, 12k].4	-3.90	38.0	-2.00
[12k, 12k].5	-3.95	38.0	-2.00
[12k, 12k].6	-3.99	38.0	-2.00
[12k, 12k].7	-4.00	38.0	-2.00

表 5 锶铁氧体 SFO、单个 Mn 替换 12k 位置 Fe 的掺杂模型[12k]、单个 Mn 替换 2a 位置 Fe 的掺杂模型[2a], 以及两个 Mn 原子掺杂稳定构型[2a,12k].1 的四种不同构型中原子磁矩分布

Table 5 Atomic magnetic moments in four different configurations: pristine strontium ferrite SFO, the [12k] configuration that SFO with one 12k Fe atom replaced by Mn, the [2a] configuration that SFO with one 2a Fe atom replaced by Mn, and the [2a,12k].1 structure that the stable configuration of SFO with two Fe atoms replaced by Mn

Site	SFO		[12k]		[2a]		[2a, 12k].1	
	Atoms	M	Atoms	M	Atoms	M	Atoms	M
2d	2Sr	−0.004	2Sr	−0.003	2Fe	−0.004	2Sr	−0.003
2a	1Fe	4.165	1Fe	4.171	1Mn	3.866	1Mn	3.786
	1Fe	4.165	1Fe	4.164	1Fe	4.164	1Fe	4.164
2b	2Fe	8.108	2Fe	8.135	2Fe	8.132	2Fe	8.137
4f1	4Fe	−16.180	4Fe	−16.181	4Fe	−16.172	4Fe	−16.188
4f2	4Fe	−16.414	4Fe	−16.435	4Fe	−16.414	4Fe	−16.445
12k	1Fe	4.181	1Mn	3.798	1Fe	4.179	1Mn	3.800
	11Fe	45.983	11Fe	45.958	11Fe	45.955	11Fe	45.950
4e	4O	0.716	4O	0.563	4O	0.711	4O	0.517
4f	4O	0.696	4O	0.555	4O	0.673	4O	0.218
6h	6O	0.876	6O	0.870	6O	0.860	6O	0.342
12k	12O	0.814	12O	0.683	12O	0.311	12O	1.095
12k	12O	1.916	12O	1.733	12O	1.821	12O	1.812
Σ <i>m</i>		39.02		38.07		38.08		37.09
<i>m</i> _{tot}		40		39		39		38

表 6 未掺杂和 Mn 掺杂锶铁氧体的晶格常数和体积

Table 6 Lattice constants and volumes of pristine and Mn-doped strontium ferrites

<i>x</i>	<i>a</i> /nm	<i>c</i> /nm	Volume/nm ³
0	0.5940	2.319	0.7063
0.5	0.5940	2.319	0.7063
1.0	0.5950	2.320	0.7071

在此基础上进一步考察 Mn 掺杂对体系电子结构的影响。单个 Mn 取代 12k 位置 Fe 原子的锶铁氧体构型的能带结构图和电子态密度图(图 3(a, c))显示, Mn 较 Fe 原子具有更高能级的占据态,构建了掺杂体系的价带顶,导带底主要由 Mn 和 2a, 12k 位置的 Fe 原子轨道组成。由于价带顶的上移,导致体系的自旋向上能带带隙显著降低,自旋向上带隙值降低到 0.85 eV, 自旋向下带隙值为 1.82 eV, 带隙值的降低,在一定程度上提升了体系的导电性能。此外, Mn 与 O 的态密度在价带部分有较宽能量区间的重叠,表明掺杂后 Mn 与周围的 O 原子有更强的键合作用。图 3(b, d)给出了两个 Mn 原子掺杂情形下的稳定构型[2a, 12k].1 的能带结构图和电子态密度图。整体上而言,两个 Mn 掺杂的态密度与单个 Mn 掺杂的态密度图相似,掺杂的 Mn 原子的电子态对体系的导带底和价带顶有较大贡献。体系的自旋向上带隙值进一步减小,自旋向上带隙值为 0.59 eV, 自旋向下带隙值为 1.84 eV。在价带能量区间, Mn 的电子态

和 O 的电子态仍有较大区间的重叠。从替代能的计算公式中可以看出, Mn 掺杂体系的能量有显著降低。但体系的晶格参数变化很小,说明通过 Mn 的掺杂有望提升体系的力学性能。总体而言, Mn 的掺杂降低体系的带隙,提升锶铁氧体的导电性能,同时有望提升体系的力学强度。

3 结论

本研究采用第一性原理密度泛函理论研究了锶铁氧体以及 Mn 掺杂锶铁氧体的结构、电子结构以及磁学性能。比较了 GGA 和 GGA+U 对锶铁氧体结构和电子结构的影响,结果表明:

1) 锶铁氧体的稳定磁结构为亚铁磁性。加 U 对体系的晶格参数和电子结构有显著影响。通过加 U 理论计算的晶格常数为 $a=b=0.594$ nm, $c=2.319$ nm, 与实验值符合得更好。通过对电子结构的分析,未掺杂体系的带隙值为 1.71 eV, 与实验的高电阻率相符。通过磁性的分析,锶铁氧体具有很强的自旋极化效应,晶胞的磁矩为 40 μ_B 。

2) 通过对 Mn 掺杂锶铁氧体的考察发现,单个 Mn 原子优先替换 12k 位置的铁原子;当两个 Fe 原子替换时,优先替换近邻位置的 12k 和 2a 位置。随着 Mn 含量的增加,体系的磁矩有减小趋势,如单个 Mn 和两个 Mn 替换后体系的磁矩分别减小了

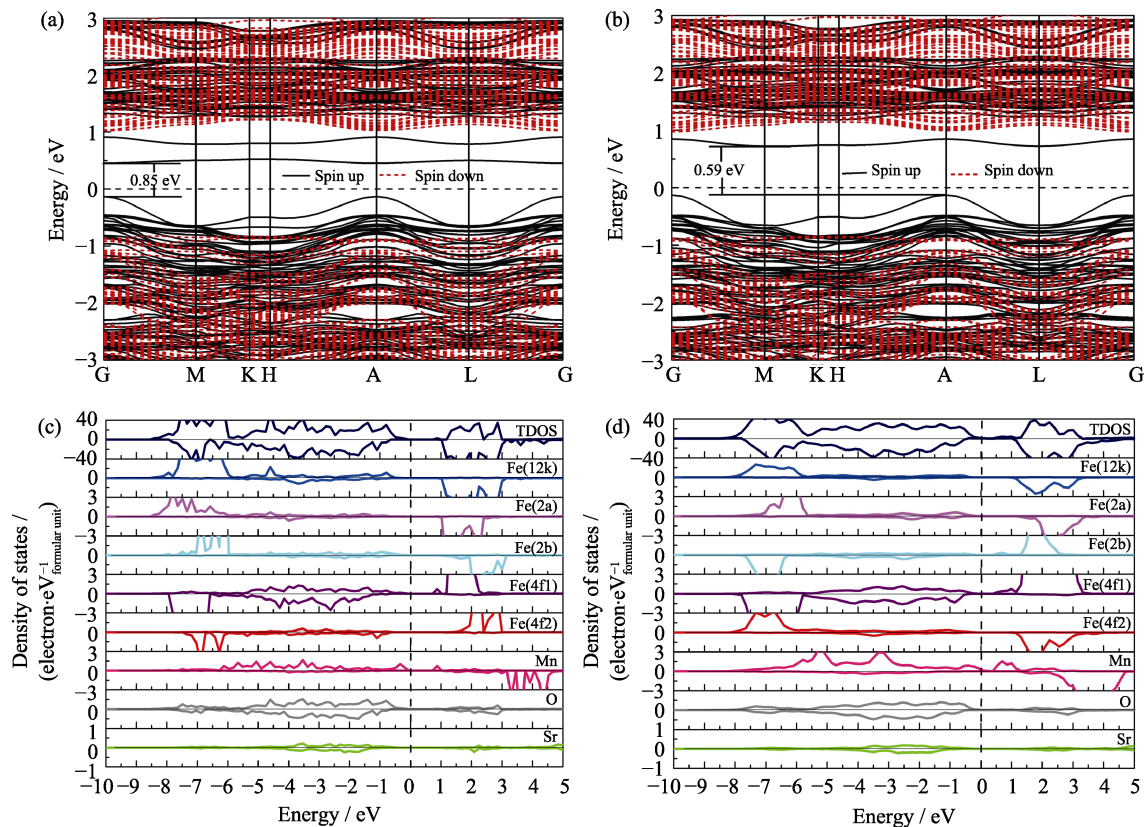


图 3 基于 GGA+U 计算的单个 Mn 原子掺杂 $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ($x=0.5$) 的电子能带结构图(a)和总态密度、投影态密度图(c), 基于 GGA+U 计算的 Mn 掺杂锶铁氧体($x=1.0$)的电子能带结构图(b)和总态密度、投影态密度图(d)
Fig. 3 Electronic band structure (a), total and projected density of states (c) of single Mn substituted $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x=0.5$), and electronic band structure (b), total and projected density of states (d) of Mn substituted $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x=1.0$) based on the GGA+U approach

1 和 $2 \mu_{\text{B}}$ 。此外, Mn 掺杂对体系的晶格参数影响较小, 但对电子结构有显著影响。随着 Mn 含量的增加, 体系的带隙值减小。基于晶格参数和电子结构的分析, 通过 Mn 掺杂, 有望提升体系的力学性能。本研究可为 Mn 掺杂锶铁氧体的实验研究提供有益的参考, 期待实验的进一步证实。

参考文献:

- [1] ZHOU X, MA L, LIU T, *et al.* Crystal structure and magnetic property of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{FePd}/\text{Si}_3\text{N}_4$ thin films. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33**(8): 909–915.
- [2] MENG F B, MA X F, ZHANG W, *et al.* Structure and magnetic property of Fe and spinel Co_2MnO_4 . *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32**(6): 609–614.
- [3] XIAO L, CHEN Y, LIU Z, *et al.* Growth, magnetic and electrical transport properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films on plzst ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32**(3): 326–330.
- [4] ZHANG L, LIU H H, LIU L J, *et al.* Effects of La doping on CaB_6 thin films prepared by DC magnetron sputtering. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32**(5): 555–560.
- [5] ZHAO X Y, MAN P W, XIE T, *et al.* Crystal growth and characterization of the rare-earth orthoferrite $\text{Sm}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{FeO}_3$ single crystal. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31**(9): 1004–1008.
- [6] SEEMA V, JOY P A, KHOLLAM Y B, *et al.* Synthesis of nanosized MgFe_2O_4 powders by microwave hydrothermal method. *Materials Letters*, 2004, **58**(6): 1092–1095.
- [7] CHEN D, LIU Y, LI Y, *et al.* Microstructure and magnetic properties of Al-doped barium ferrite with sodium citrate as chelate agent. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2013, **337**: 337–338: 65–69.
- [8] WANG H W, KUNG S C. Crystallization of nanosized Ni-Zn ferrites powders prepared by hydrothermal method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, **270**(1/2): 230–236.
- [9] ALMESSIERE M A, SLIMANI Y, BAYKAL A, *et al.* Structural and magnetic properties of Ce-doped strontium hexaferrite. *Ceramics International*, 2018, **44**: 9000–9008.
- [10] SEIFERT D, TÖPFER J, LANGENHORST F, *et al.* Synthesis and magnetic properties of La-substituted M-type Sr hexaferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, **321**(24): 4045–4051.
- [11] WANG J F, PONTON C B, GRÖSSINGER R, *et al.* A study of La-substituted strontium hexaferrite by hydrothermal synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, **369**(1/2): 170–177.
- [12] WANG J F, PONTON C B, HARRIS I R, *et al.* A study of the magnetic properties of hydrothermally synthesized Sr hexaferrite with Sm substitution. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2001, **234**(2): 233–240.
- [13] WANG J F, PONTON C B, HARRIS I R, *et al.* A study of Pr-substituted strontium hexaferrite by hydrothermal synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **403**(1/2): 104–109.
- [14] WANG J F, PONTON C B, HARRIS I R, *et al.* A study of Nd-substituted Sr hexaferrite prepared by hydrothermal synthesis. *IEEE Transactions on Magnetic*, 2002, **38**(5): 2928–2930.
- [15] ASHIQ M N, IQBAL M J, GUL I H, *et al.* Structural, magnetic

- and dielectric properties of Zr-Cd substituted strontium hexaferrite ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$). *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **487**(1/2): 341–345.
- [16] ASHIQ M N, IQBAL M J, NAJAM-UL-HQ M, *et al.* Synthesis, magnetic and dielectric properties of Er-Ni doped Sr-hexaferrite nanomaterials for applications in high density recording media and microwave devices. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2012, **324**(1): 15–19.
- [17] DAVOODI A, HASHEMI B. Magnetic properties of Sn-Mg substituted strontium hexaferrite nanoparticles synthesized via coprecipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, **509**(19): 5893–5896.
- [18] CHEN W, WU W W, ZHOU C, *et al.* Structural and magnetic properties evolution Co-Nd substituted M-type hexagonal strontium ferrites synthesized by ball-milling-assisted ceramic materials. *Journal of Electronic Materials*, 2018, **47**(3): 2110–2119.
- [19] EBRAHIMI F, ASHRAFIZADEH F. Tuning the ferromagnetic resonance by doping strontium hexaferrite nanopowders. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2018, **85**(3): 621–628.
- [20] VIVEK D, CHANDANI N, NANDADASA, *et al.* Site occupancy and magnetic properties of Al-substituted M-type strontium hexaferrite. *Journal of Applied Physics*, 2015, **117**: 243904–243912.
- [21] LIYANAGE L S I, KIM S, HONG Y K, *et al.* Theory of magnetic enhancement in strontium hexaferrite through Zn-Sn pair substitution. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2013(**348**): 75–81.
- [22] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physics Review B*, 1996, **54**(16): 11169–11186.
- [23] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computation Material Science*, 1996, **6**: 15–50.
- [24] PERDEW J P, BURKE K, EMZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple. *Physics Review Letter*, 1996, **77**: 3865–3868.
- [25] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method. *Physics Review B*, 1994, **50**: 17953–17979.
- [26] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physics Review B*, 1999, **59**: 1758–1775.
- [27] MONKHORST H, PACK J. Special points for Brillouin-zone iterations. *Physics Review B*, 1976, **13**: 5188–5192.
- [28] LIYANAGE L S I, KIM S, HONG Y K, *et al.* Theory of magnetic enhancement in strontium hexaferrite through Zn-Sn pair substitution. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2013, **348**: 75–81.
- [29] HUANG L H, ZHU Q S, GE W, *et al.* Oxygen-vacancy formation in LaMO_3 (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) calculated at both GGA and GGA + U levels. *Computational Materials Science*, 2011, **50**: 1800–1805.
- [30] SAHU B R, BANERJEE S K. Density-functional study of bulk silicon lightly doped with manganese. *Physical Review B*, 2008, **77**(15): 155203–155209.
- [31] GORTER E W. Saturation magnetization of some ferromagnetic oxides with hexagonal crystal structures. *Proc. IEEE-Part B: Radio and Electron. Eng*, 1957, **104**: 255–260.
- [32] KIMURA K, OHGAKI M, TANAKA K, *et al.* Study of the bipyramidal site in magnetoplumbite-like compounds $\text{SrM}_{12}\text{O}_{19}$ (M=Al, Fe, Ga). *Journal Solid State Chemistry*, 1990, **87**: 186–194.
- [33] IQBAL M J, FAROOQ S. Impact of Pr-Ni substitution on the electrical and magnetic properties of chemically derived nanosized strontium-barium hexaferrites. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, **505**: 560–567.