

# 主族元素掺杂对 $\text{SmCo}_5$ 合金结构和磁性能影响的第一性原理计算

毛 斐, 唐法威, 吕 皓, 郭 凯, 刘 东, 宋晓艳

(北京工业大学 材料与制造学部 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

**摘 要:** 建立了以 Al、Ga、In、Sn 等元素为例的主族元素掺杂  $\text{SmCo}_5$  合金的计算模型, 基于第一性原理结合统计热力学方法研究了添加元素本征特性、掺杂浓度和温度对合金物相结构和磁学性能的影响。计算结果表明, 主族元素的优先占位受元素理化性质和掺杂体系占位空间大小两方面的影响; Al 和 Ga 的添加有利于  $\text{SmCo}_5$  体系保持结构稳定性, 且 Al 的占位概率随温度变化不明显, 适用于较宽的温度范围。几种主族元素添加均削弱  $\text{SmCo}_5$  体系的总磁矩, 而 In 掺杂体系具有相对较大的总磁矩, 主要原因是 In 原子半径较大, 引起掺杂体系晶格畸变, 使 In 周围次近邻的 Co 原子出现磁矩增大的现象, 对体系的总磁矩下降具有弥补作用。基于计算结果分析优选出利于  $\text{SmCo}_5$  体系结构稳定性和磁性能的主族元素 Al 和 In, 且预测了 Al 和 In 的最佳掺杂浓度范围。

**关键词:** Sm-Co 基永磁合金; 第一性原理计算; 结构稳定性; 磁矩; 元素掺杂

中图分类号: TM273

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)02-0535-10

Sm-Co 基永磁合金具有较低的矫顽力温度系数、高的居里温度等优异的高温磁性能, 被广泛应用于国防军工、航空航天和微波通讯等领域, 在 500 °C 以上的高温工作条件下有着不可替代的地位<sup>[1-4]</sup>。其中  $\text{SmCo}_5$  合金的晶体结构为密排六方  $\text{CaCu}_5$  型结构, 对于 Sm-Co 体系的多种结构如  $\text{SmCo}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  和  $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$  等均可以由 Laves 相结构单元和  $\text{SmCo}_5$  结构单元沿  $c$  轴以不同比例堆垛而成。因此,  $\text{SmCo}_5$  结构可视为组成 Sm-Co 二元合金的基础结构单元, 且其具有高磁晶各向异性而被广泛研究<sup>[5,6]</sup>。然而, 较低的饱和磁化强度和较大的晶粒尺寸制约了  $\text{SmCo}_5$  的高端应用。例如  $\text{SmCo}_5$  合金作为高密度信息存储磁记录介质材料时, 由于晶粒尺寸较大且饱和磁化强度偏低, 导致其不能满足磁记录介质的工作要求<sup>[7,8]</sup>。研究表明, 添加适当的第 3 组元可从结构和成分两方面优化 Sm-Co 合金的性能<sup>[9-11]</sup>。一方面, 添加某些特定元素可提高其饱和磁化强度, 如采用反铁磁性元素 Mn 或铁磁性元素 Fe 替换 Co 元素均可显著提升  $\text{SmCo}_5$  的饱和磁化强度<sup>[12-15]</sup>, 但体系的结构稳定性随着 Mn 或 Fe 添加量的增加而降低。当体系所具有的  $\text{CaCu}_5$  相结构破坏时,  $\text{SmCo}_5$  的磁性能则急剧下降, 因而需进一步添加稳定化元素增强  $\text{CaCu}_5$  结构的稳定性。另一方面, 某些特定主族元素添加可发挥细化晶粒的作用, 如主族元

素 Al 或 Ga 掺杂  $\text{SmCo}_5$  合金, 与未掺杂体系相比可将其平均晶粒尺寸降低约 30%, 且体系的矫顽力显著提升<sup>[16]</sup>。因此, 第 3 组元添加对  $\text{SmCo}_5$  体系的稳定性和磁性能的研究具有重要意义。研究人员围绕 Sm-Co 体系合金的掺杂改性进行了大量的实验探索和理论计算。实验研究表明, Zr、Hf、Cu、Ti、Ga、Si 等元素的添加可提高 Sm-Co 体系稳定性。Luo<sup>[17]</sup>等尝试了 15 种元素掺杂  $\text{SmCo}_7$ , 发现 Si、Cu、Ti、Zr 和 Hf 等元素可以稳定  $\text{SmCo}_7$  结构。Jiang<sup>[18]</sup>等制备得到  $\text{SmCo}_{6.6}\text{Ti}_{0.4}$  合金, 与未添加 Ti 元素的  $\text{SmCo}_7$  合金相比, 其结构稳定性和矫顽力可获得大幅度提高。刘东<sup>[19]</sup>等制备出具有高稳定性的  $\text{SmCo}_{8.9}\text{Si}_{0.9}$  纳米晶合金, 研究表明 Si 可以有效提高过饱和固溶体亚稳相  $\text{SmCo}_{9.8}$  的稳定性。Hua<sup>[20]</sup>等制备得到  $\text{SmCo}_{7-x}\text{Hf}_x(x=0\sim 0.35)$  合金, 发现 Hf 添加可促进  $\text{SmCo}_7$  单相形成。理论计算研究方面, Söderlind<sup>[13]</sup>设计了一种新型高效永磁体  $\text{SmCoNiFe}_3$ , 通过第一性原理电子结构计算表明,  $\text{SmCoNiFe}_3$  具有良好的磁性, 具有较大的应用潜力。Liu<sup>[21]</sup>等对不同浓度的 Fe 掺杂  $\text{SmCo}_5$  体系的晶体结构、磁化强度和原子间相互作用进行了研究。计算表明 Fe 倾向于占据 3g 位, 晶格常数随 Fe 含量的增加而增大; Fe 和 Co 之间的交换参数较大, 使得掺杂体系的居里温度较高。Sabirianov<sup>[22]</sup>等对 Cu、Ti、Zr 元素在  $\text{SmCo}_5$  和

收稿日期: 2021-05-10

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFB0703902, 2016YFB0700501, 2016YFB0700503)

作者简介: 毛 斐, 女, 1986 年生, 博士, 北京工业大学材料与制造学部, 北京 100124, E-mail: murphy000@126.com

Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> 混合物中择优占位的问题进行了分析, 研究发现 Cu 元素更易溶解到 SmCo<sub>5</sub> 相。基于上述分析可以看出, 第一性原理计算方法可从能量、几何结构和电子结构等微观层面分析合金材料的内禀特性, 高效预测利于 Sm-Co 体系综合性能提升的备选掺杂元素, 从而起到辅助实验设计和缩短材料研发周期的作用。

目前, 对 SmCo<sub>5</sub> 掺杂改性的第一性原理计算研究多集中于添加与 Co 同周期的过渡族元素, 而对主族元素掺杂 SmCo<sub>5</sub> 体系的研究相对较少, 并且掺杂浓度和掺杂元素在基体中的优先占位等因素对 SmCo<sub>5</sub> 合金的结构稳定性和磁性等方面的影响及微观机制的研究匮乏, 这使得高性能 Sm-Co 基永磁材料的研发在元素筛选策略和浓度配比方案等方面非常欠缺系统高效的理论指导方法。基于上述问题, 本研究采用第一性原理与统计热力学计算相结合的方法, 建立 SmCo<sub>5</sub> 体系中多种主族元素的掺杂模型。通过对 SmCo<sub>5</sub> 掺杂模型在物相结构、掺杂元素占位概率、电子结构和磁矩等方面的计算研究, 揭示主族元素掺杂对 SmCo<sub>5</sub> 体系结构稳定性和磁性方面的微观影响机制, 预测元素的最适添加浓度, 为高性能多元 Sm-Co 基永磁合金材料的成分设计提供理论依据。

## 1 计算建模与参数设置

### 1.1 模型构建

SmCo<sub>5</sub> 的晶体结构属于 CaCu<sub>5</sub> 型六方晶系, 其空间群为 P6/mmm。SmCo<sub>5</sub> 单胞中有 6 个原子, 其中 1 个 Sm 原子占 1a 晶位, 2 个 Co 原子占据 2c 晶位, 3 个 Co 原子占据 3g 晶位。在三轴坐标系中, 3 个不等价的晶位坐标分别为: Sm(1a)原子坐标为(0, 0, 0); Co(2c)位原子坐标为(1/3, 2/3, 0)和(2/3, 1/3, 0); Co(3g)位原子坐标为(1/2, 1/2, 1/2), (1/2, 0, 1/2)和(0, 1/2, 1/2), 其晶格常数为 a=b=0.4987 nm, c=0.3981 nm, c/a=0.810<sup>[23]</sup>。掺杂主族元素以 Al、Ga、In 和 Sn 为代表, 结合 4 种主族元素在基体中的固溶程度, 建立未掺杂的 SmCo<sub>5</sub> 单胞(1×1×1)、超胞(1×2×2)模型以及掺杂浓度为 5at% 的 SmCo<sub>4.75</sub>M<sub>0.25</sub> 超胞模型(1×2×2)。此外, 计算中充分考虑了掺杂元素占据 Co 的 2c 和 3g 晶位的 2 种情况。

### 1.2 主要计算参数

所有计算都采用 Materials Studio 软件包的 CASTEP 模块<sup>[24]</sup>, 泛函形式采取广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 下的平面波 PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)方法进行理论计算<sup>[25,26]</sup>。平面波截断能设为 550 eV。k 点取 5×5×7(1×1×1 单胞)和 7×5×5(1×2×2 超胞)<sup>[27]</sup>。各项收敛参数为能量小于 1×10<sup>-5</sup> eV/atom, 原子间的相互作用力小于 0.5 eV/nm,

应力小于 0.1 GPa, 原子的最大位移变化小于 0.0002 nm。计算时各原子的价电子结构分别为: Sm-4f<sup>6</sup>5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>6s<sup>2</sup>, Co-3d<sup>7</sup>4s<sup>2</sup>, Al-3s<sup>2</sup>3p<sup>1</sup>, Ga-3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>4p<sup>1</sup>, In-4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>5p<sup>1</sup>, Sn-5s<sup>2</sup>5p<sup>2</sup>。选用 CASTEP 模块中针对自洽迭代场 (self-convergence field, SCF) 的 All Bands/EDFT 方法进行自洽迭代更有利于计算收敛性。

## 2 掺杂元素占位与结构稳定性

### 2.1 稳定性及择优占位

为研究体系的物相稳定性及元素掺杂的难易程度, 计算了初始体系和掺杂 SmCo<sub>4.5</sub>M<sub>0.5</sub> 体系的形成能, 公式可描述为<sup>[28]</sup>,

$$E_{\text{form}} = E(\text{Total}) - n_1 E(\text{Sm}) - n_2 E(\text{Co}) - n_3 E(M) \quad (1)$$

式中, E(Total)为掺杂体系的总能量, n<sub>i</sub>为对应元素原子个数, E(Sm)、E(Co)和 E(M)分别是 Sm、Co、M (M=Al, Ga, In, Sn)单质的能量。

形成能为正值表示该元素掺杂较难, 且体系物相稳定性较弱, 反之则表示元素掺杂后有利于提升体系的物相稳定性。如图 1 所示, Al、Ga、In 和 Sn 4 种主族元素掺杂 SmCo<sub>5</sub> 后体系的形成能均为负值, 说明 4 种元素添加到 SmCo<sub>5</sub> 中均能形成稳定的三元合金。同时, In 和 Sn 2 种元素占据 Co(2c)晶位时形成能高于未掺杂的 SmCo<sub>5</sub> 体系, 此时结构稳定性降低; 但是一方面, In 和 Sn 元素占据 Co(3g)晶位时的形成能低于未掺杂的 SmCo<sub>5</sub> 体系, 此时体系的稳定性增强。另 Al 和 Ga 元素无论占据 Co(2c)还是 Co(3g)晶位, 其掺杂体系的形成能均远小于未掺杂的 SmCo<sub>5</sub> 体系的形成能, 可显著增强体系的稳定性。

此外, Al、Ga、In 和 Sn 均优先占据 3g 晶位, 如图 1 中阴影区域所示, 掺杂元素在择优位置的体系形成能

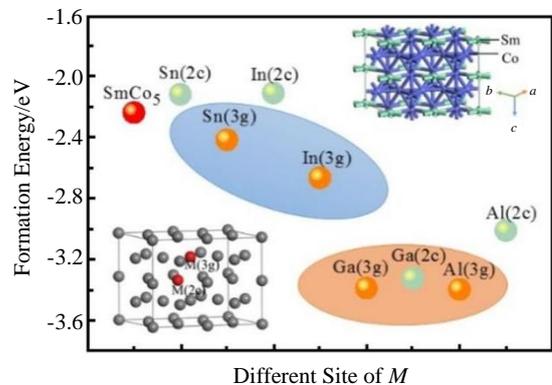


图 1 掺杂元素在 SmCo<sub>5</sub> 体系中 2c 和 3g 晶位的形成能计算结果  
Fig.1 Calculated formation energies of doping elements at 2c and 3g sites in SmCo<sub>5</sub> system and that of undoped alloy for comparison

按其值从低到高排列，可以得到对 SmCo<sub>5</sub> 体系结构稳定性有利的元素顺序为 Al>Ga>In>Sn。

### 2.2 掺杂体系几何构型研究

为研究主族元素添加的占位规律及其对结构稳定性的影响机制，对掺杂前后合金体系的几何构型进行分析。对比掺杂前纯 SmCo<sub>5</sub> 晶体结构和掺杂后 Sm<sub>4</sub>Co<sub>19</sub>M 晶体结构，可得如表 1 中所示的几何构型计算结果。未掺杂 SmCo<sub>5</sub> 晶胞的晶格常数( $a=b=0.4867$  nm,  $c=0.3944$  nm)与实验结果( $a=b=0.4987$  nm,  $c=0.3981$  nm)<sup>[23]</sup>非常接近，表明模型计算结果合理可靠。

从表 1 可以看出，掺杂后的晶胞体积和  $c/a$  与掺杂前对比有所变化，这主要是由掺杂元素  $M$  的原子半径与 Co 原子半径的差异所致(原子半径顺序 Co<Ga<Al<Sn<In)，如表 2 所示。因此，掺杂体系的晶格常数和体积均随着掺杂元素的半径增大而增大。

为了探究主族元素在 SmCo<sub>5</sub> 体系中择优占位规律的微观机理，可从几何构型和电负性两方面进行分析。从几何构型角度出发，首先对比分析 2c 和 3g 晶位中 Co 原子位点的空间结构，如图 2 所示，在垂直  $c$  轴方向上，2c 位的 Co 原子与 Sm 原子构成双原子混合层 Layer A；3g 位的 Co 原子构成单一原子层 Layer B。Layer A 中 Sm 原子位于菱形顶点上，Co 原子位于长轴对角线的三等分处。B 层中 Co 原子位于菱形平面中点位置和四边的中点处。若将菱形沿短对角线划分为对称的两部分，由于

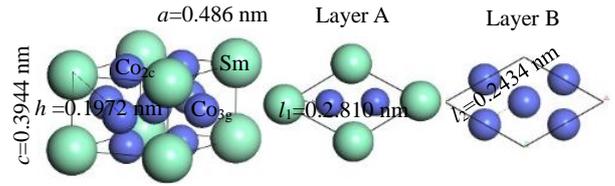


图 2 SmCo<sub>5</sub> 单胞结构示意图，占据 2c 晶位的 Co 原子所在平面投影，占据 3g 晶位的 Co 原子所在平面投影

Fig.2 Diagram of SmCo<sub>5</sub> unit cell structure (a), plane projection with Co occupying 2c site (b), plane projection with Co occupying 3g site (c)

Sm 原子半径远大于 Co 原子半径，对比 A 和 B 平面上 Co 原子所在的空间可以看出，B 平面上的 Co 原子具有更大空间。由于选取的主族元素原子半径均大于 Co 原子，因此主族元素在 3g 晶位具有更显著的择优占据趋势，以此减小置换掺杂导致的几何结构畸变，从而有效降低体系总能量。

电负性可用于分析二元合金中元素之间给出和接受电子的情况，电负性较大的元素易形成负离子，电负性较小的元素易形成正离子。Sm-Co 体系中 Sm 的电负性较小，而 Co 的电负性较大。组成化合物的 2 个元素的电负性差值越大，化合物的稳定性往往越高。SmCo<sub>4.75</sub>M<sub>0.25</sub> 体系中的各元素的原子半径、电负性和外层电子排布特点在表 2 中列出，可以发现 4 种主族元素  $M$  和 Sm 的电负性差值均大于  $M$  和 Co 的电负性差值，由于 2c 晶位处 Co 原子周围近邻处有 3 个 Sm 原子和 7 个 Co 原子，而 3g 晶位处 Co 原子周围近邻处有 4 个 Sm 原子和 8 个 Co 原子，所以主族元素更倾向占据 3g 晶位。

### 2.3 择优占位的温度效应

Sm-Co 体系广泛应用于高温环境中。2.2 中基于经典第一性原理获得的 0 K 下的能量计算结果需要进一步引入温度效应，用以分析高温下的掺杂体系稳定性。掺杂元素在体系不同位点的占位概率受温度的影响较大，进而影响体系的结构稳定性。因此，可结合形成能计算和统计热力学方法预测 4 种掺杂元素(Al、Ga、In 和 Sn)在 SmCo<sub>5</sub> 合金的极限使用温度范围内的占位概率和结构稳定性随温度的变化情况。基于 Maxwell-Boltzmann 分布定律<sup>[29]</sup>：

$$P_i = \frac{g_i \exp(-\Delta G_i / k_B T)}{\sum_i g_i \exp(-\Delta G_i / k_B T)} \quad (2)$$

$$\Delta G_i = \Delta H_i - T\Delta S_i = E_i + P\Delta V - T\Delta S_i \quad (3)$$

式中， $g_i$  为简并度， $i$  为晶胞中不同占位下的组态， $\Delta G_i$ ， $\Delta H_i$  和  $\Delta S_i$  为 Gibbs 自由能变化，焓变与熵变， $E_i$  为通过 2.1 计算得到的形成能， $P$  为压力， $\Delta V$  为晶胞体积变化，

表 1 SmCo<sub>5</sub>、Sm<sub>2</sub>Co<sub>10</sub> 和 Sm<sub>4</sub>Co<sub>19</sub>M 的晶格参数和晶胞体积

Table 1 Lattice parameters and cell volumes of SmCo<sub>5</sub>, Sm<sub>2</sub>Co<sub>10</sub> and Sm<sub>4</sub>Co<sub>19</sub>M

Model	Lattice parameter/ $\times 10^{-1}$ nm			$c/a$	$V/\times 10^{-3}$ nm
	$a$	$b$	$c$		
SmCo <sub>5</sub>	4.867	4.867	3.944	0.81	80.919
Experiments <sup>[23]</sup>	4.987	4.987	3.981	0.80	85.740
Sm <sub>4</sub> Co <sub>20</sub>	4.867	9.734	7.888	1.62	323.676
Sm <sub>4</sub> Co <sub>19</sub> Al	4.876	9.751	7.952	1.63	327.391
Sm <sub>4</sub> Co <sub>19</sub> Ga	4.872	9.762	7.947	1.63	327.522
Sm <sub>4</sub> Co <sub>19</sub> In	4.857	9.916	8.011	1.65	336.340
Sm <sub>4</sub> Co <sub>19</sub> Sn	4.869	9.898	8.007	1.64	335.858

表 2 Sm<sub>4</sub>Co<sub>19</sub>M 体系中各元素的物理性质

Table 2 Physical properties of elements in the Sm<sub>4</sub>Co<sub>19</sub>M systems

Element	Atomic radius/ $\times 10^{-1}$ nm	Electronegativity	Outer shell electron distribution
Sm	1.80	1.17	4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
Co	1.25	1.88	3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>
Al	1.43	1.61	3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>
Ga	1.35	1.81	4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>
In	1.67	1.78	5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>
Sn	1.40	1.96	5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>

$T$  为温度,  $k_B$  为 Boltzmann 常数。

由于掺杂元素引起的体积变化相对较小, 可以近似处理为  $P\Delta V \approx 0$ <sup>[20]</sup>。熵变包括组态熵与振动熵, 振动熵平均为 0.1~0.2  $k_B/\text{atom}$ , 组态熵取决于置换晶位的数目和掺杂量的大小<sup>[30,31]</sup>, 可根据定义描述为<sup>[32]</sup>:

$$S = k_B \ln \Omega \quad (4)$$

式中,  $\Omega$  为组态数。

如图 3a, 3d 所示为掺杂主族元素在  $\text{SmCo}_5$  合金的使用温度范围(0~900 °C)内的掺杂位点占位概率和相稳定性随温度的变化关系。其中 4 种掺杂元素均优先占据 3g 晶位, Al、In 和 Sn 随着温度的升高, 占据 3g 晶位的概率缓慢降低, 2c 位的占位概率随之升高。但 Ga 掺杂体系中随着温度的升高, Ga 占据 2c 和 3g 晶位的概率曲线出现交汇趋势, 其优先占位概率出现从 3g 位到 2c 位的转变趋势。当出现占位概率随温度变化的交汇趋势时, 意味着体系可能由于溶质原子占位倾向的变化而诱发相转变或相分解反应, 使体系的结构稳定性降低。

结合各掺杂体系的几何结构和掺杂元素基础理化性质进一步分析, 如表 2 中所示, 与 Co 原子相比, 主族元素的原子半径和电负性均较大, 在  $\text{SmCo}_{4.75}\text{M}_{0.25}$  体系中, 掺杂元素在不同位点的占位概率受温度的影响, 进而影响体系的结构稳定性。在 4 种掺杂元素中 Ga 元素的原子半径为 0.135 nm, 比其他 3 种掺杂元素的原子半

径小, 且 Ga、Co 原子半径相近, 置换掺杂后引起的结构畸变相对较小, 因此对位点的空间环境要求较低, 导致 Ga 原子占据 2c 和 3g 晶位的能量变化无明显差异。由于 Ga 占据 2c 和 3g 晶位时具有相近的形成能, 这使得优先占据位点在温度较高时易于发生占位转变现象。相反的, Al、In 和 Sn 占据 3g 位点的占位概率受温度影响较小, 说明这些元素可以在较宽温度范围内对  $\text{SmCo}_5$  体系的相稳定性起到增强作用。综上, 当主族掺杂元素的原子半径较大时, 其占位概率发生转变的可能性较小, 反之当主族掺杂元素半径较小, 甚至与 Co 原子半径相近时,  $\text{SmCo}_5$  体系中该元素占据 2 种 Co 位点后的形成能数值相近, 导致较高温度下易发生占位概率转变和体系稳定性降低的情况。

### 2.4 电子结构分析

为阐明主族元素添加对  $\text{SmCo}_{4.75}\text{M}_{0.25}$  体系稳定性影响的微观机理, 对掺杂前后各体系的各原子的偏态密度进行计算, 以此分析元素掺杂对体系电子结构的影响。 $\text{SmCo}_5$  体系的总态密度及 Sm 和 Co 原子的偏态密度如图 4a 所示, 其总态密度主要由 Co 的 3d 电子和 Sm 的 4f 电子组成, d 电子区域分布较宽, 说明 d 电子的离域性较强; f 电子主要集中在费米能级处, 并且宽度较小, 呈现出较强的局域性, 且 3d 和 4f 电子具有明显的杂化现象。

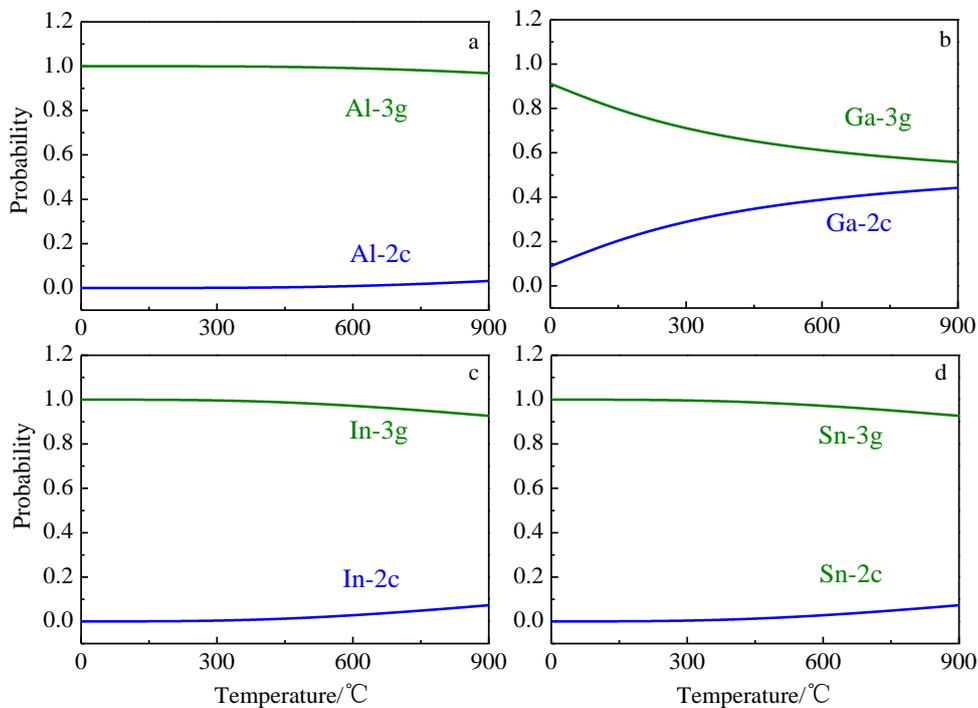


图 3 掺杂元素 Al, Ga, In, Sn 在不同晶位和温度下占位概率

Fig.3 Occupation probability of the doping elements at different sites and temperatures: (a) Al, (b) Ga, (c) In, and (d) Sn

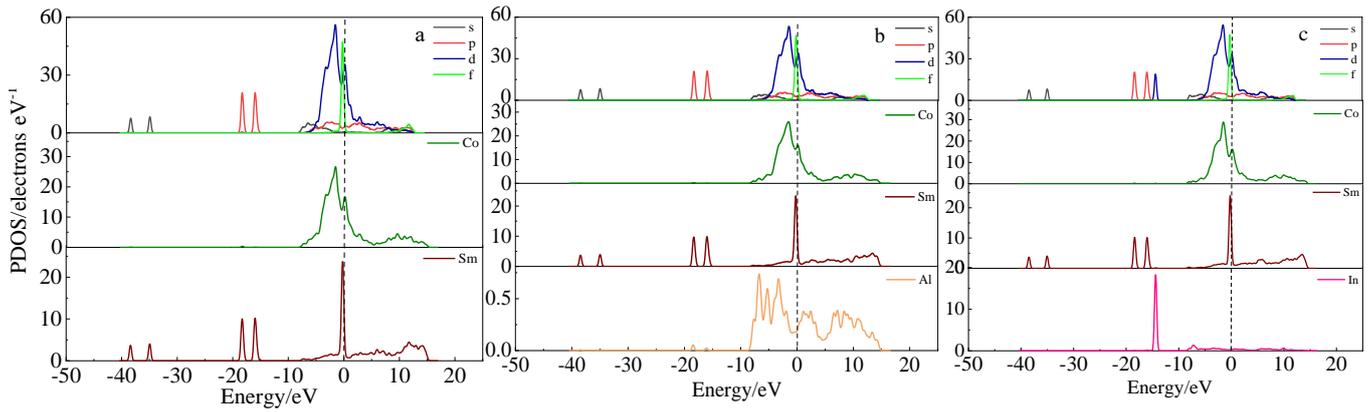


图 4 掺杂前后  $\text{SmCo}_5$ ,  $\text{SmCo}_{4.75}\text{Al}_{0.25}$  和  $\text{SmCo}_{4.75}\text{In}_{0.25}$  总态密度及各原子的偏态密度

Fig.4 PDOS of each element in undoped and doped systems of  $\text{SmCo}_5$  (a),  $\text{SmCo}_{4.75}\text{Al}_{0.25}$  (b) and  $\text{SmCo}_{4.75}\text{In}_{0.25}$  (c)

选取对稳定性影响差异较大的 2 种元素 Al 和 In 进行对比分析。图 4b, 4c 分别为  $\text{SmCo}_{4.75}\text{Al}_{0.25}$  和  $\text{SmCo}_{4.75}\text{In}_{0.25}$  体系总态密度和各原子的偏态密度图。从图 4b 中可以看出 Al 掺杂对费米能级处的 Sm-4f 电子态密度的峰值无明显影响；而 Co 原子的态密度在 -10~0 eV 范围内峰值曲线形状改变，与未掺杂体系中 Co 的 3d 电子的态密度峰值相比，主峰有所降低，说明 Co 的 3d 电子受掺杂元素影响较为显著。同时，体系存在 3d-4f 杂化的部分电子向深能级方向移动，整体电子态密度分布宽化，离域性增强，体系稳定性升高。另一方面，在图 4c 中可见，In 掺杂体系中，总态密度在 -15 eV 附近出现一个新的峰，这是由 In 的 p 轨道电子所贡献。由于 p 轨道电子处于较深能级处，参与成键部分极少，p 轨道态密度变化对体系的稳定性影响较小。掺杂 In 元素的体系中 Co 的态密度与未掺杂体系的相比，主峰形状和峰值变化不明显，3d-4f 杂化的部分同样向深能级处移动，Co 的 3d 电子离域性略有增强，与周围电子交互能力提升，因此 In 掺杂对体系稳定性有一定的益处，但效果不如 Al 掺杂明显。

为研究主族元素掺杂对  $\text{SmCo}_{4.75}\text{M}_{0.25}$  ( $\text{M}=\text{Al}, \text{In}$ ) 体系中原子间键合作用的影响，计算了掺杂前后各体系中各类化学键的键长和键布居值。键布居数值越接近 0，

成键离子性越强，反之共价性越强<sup>[33]</sup>。如表 3 所示，计算得到了掺杂前后  $\text{SmCo}_{4.75}\text{M}_{0.25}$  体系中掺杂元素 M 与近邻原子间化学键长与布居值，可知未掺杂  $\text{SmCo}_5$  体系中 Co-Co 键布居值较大，以共价键为主，Sm-Co(2c)键主要以离子键形式存在。由于 Al 原子掺入时优先占据 Co-3g 晶位，使得 Al-2c 和 Al-3g 键长比未掺杂时的 Co-Co 键的键距增大，同时其近邻处的 Co-Co 键长也随之发生变化，其中 Co(2c)-Co(2c)键和 Co(3g)-Co(3g)键的键长减小，而 Co(2c)-Co(3g)键的键长增大。由于 Al 原子掺入时优先占据 Co-3g 晶位，使得 Al-2c 和 Al-3g 键长比未掺杂时的 Co-Co 键的键距增大，同时其近邻处的 Co-Co 键长也随之发生变化，其中 Co(2c)-Co(2c)键和 Co(3g)-Co(3g)键的键长减小，而 Co(2c)-Co(3g)键的键长增大。从  $\text{SmCo}_5$  掺杂体系中对对应化学键的布居值来看，Al-Co(2c)和 Al-Co(3g)以及 Co(2c)-Co(2c)和 Co(3g)-Co(3g)的键布居值均有所提高，表明原子间的相互作用增强，体系结构稳定性增加。

当 In 原子掺杂后，部分键长变化与 Al 掺杂后的变化趋势相似，但 In 与近邻的 Co 键长明显大于掺杂 Al 的体系。根据键布居值计算结果可知，In-Co(2c)的键布居值比未掺杂时的 Co-Co 键布居值略有增加，但 In-Co(3g)的键布居值明显减小。综合分析 Co-Co 键和

表 3  $\text{SmCo}_5$ ,  $\text{SmCo}_{4.75}\text{Al}_{0.25}$  和  $\text{SmCo}_{4.75}\text{In}_{0.25}$  的原子键长与键布居值

Table 3 Bond length and Mulliken bond populations of  $\text{SmCo}_5$ ,  $\text{SmCo}_{4.75}\text{Al}_{0.25}$  and  $\text{SmCo}_{4.75}\text{In}_{0.25}$

$\text{SmCo}_5$			$\text{SmCo}_{4.75}\text{Al}_{0.25}$			$\text{SmCo}_{4.75}\text{In}_{0.25}$		
Bond	Length	Population	Bond	Length	Population	Bond	Length	Population
2c-2c	2.810	0.89	Al <sub>(3g)</sub> -2c	2.463	0.46	In <sub>(3g)</sub> -2c	2.620	0.38
			2c-2c	2.794	0.90	2c-2c	2.726	0.92
2c-3g	2.421	0.34	Al <sub>(3g)</sub> -3g	2.482	0.35	In <sub>(3g)</sub> -3g	2.610	0.24
			2c-3g	2.434	0.27	2c-3g	2.468	0.34
3g-3g	2.434	0.56	3g-3g	2.412	0.61	3g-3g	2.400	0.68
1a-2c	2.810	-1.51	1a-2c	2.819	-1.56	1a-2c	2.829	-1.59

In-Co 键的键布居值可知, In 掺杂在 3g 位置时平行于 *c* 轴方向的原子间相互作用减弱, 垂直于 *c* 轴方向的原子间相互作用增强。综上, Al 掺入后 SmCo<sub>5</sub> 体系中各原子间键强增加, 对体系结构稳定性起到促进作用; In 掺入后也可提升体系的结构稳定性, 但受限于 In 原子对近邻原子间的键合作用影响程度, 其稳定性强化效果低于 Al 掺杂体系。

由电荷密度分布可清晰直观地呈现空间结构中的原子间相互作用关系, 二元 Sm<sub>4</sub>Co<sub>20</sub> 和 SmCo<sub>4.75</sub>M<sub>0.25</sub>(*M*=Al, In)中的电荷密度分布如图 5 所示。红色和蓝色区域分别表示电荷密度较高和较低的区域。Co-Co 原子之间出现了大量的电荷富集现象, Co-Co 键具有明显的共价键特征。Al 原子内部的电荷呈蓝色, 其分布与其他原子不同, 这是由于 Al 原子电荷数较少, 当 3g 位的 Co 原子被 Al 取代后, 从电荷密度图可以看出 Al-Co 原子间的电子积累现象较未掺杂 SmCo<sub>5</sub> 体系和 SmCo<sub>4.75</sub>In<sub>0.25</sub> 体系的更明显, 这表明 Al 元素添加可以加强 Co-Co 原子间相互作用。

In 原子内部的红色区域较大, 说明电子浓度较高, 但周围黄色区域明显减小, 说明与周围 Co 原子相互作用的电子数量变少; 此外, 周围的 Co-Co 间电子分布变化不明显。

为探究 SmCo<sub>5</sub> 掺杂 *M* 后体系中各类键合作的电子结构机理, 在电荷密度分布的基础上计算分析了体系的差分电荷密度, 结果如图 5d, 5f 所示。红色和蓝色分别代表电子的富集和缺失。图 5d 中 Al 原子替换 Co 原子后, 电子发生明显转移的现象, 这是由于 Al 原子的电负性为 1.61, 小于 Co 原子的电负性 1.88(详见表 2), 因此 Al 原子更易失去电子, 而近邻的 Co 原子则相应获得更多电子。In 同样也失去一部分电子, 与最邻近的 Co

原子形成共价键, 但可以看到 2c 位置的 Co 原子间出现部分电子聚集现象, 使其与 In 原子间相互作用减弱, 但相邻的 Co-Co 间相互作用明显增强, 体系稳定性提高, 计算结果与键布居值和电子态密度分析结果一致。

### 3 掺杂体系磁性能研究

#### 3.1 磁矩分析

掺杂前后 SmCo<sub>5</sub> 体系的磁性能变化如图 6 所示, 星形代表的是 SmCo<sub>5</sub> 超胞体系掺杂前后的总磁矩, 虚线位置为纯 SmCo<sub>5</sub> 超胞的总磁矩。主族元素掺入后各掺杂体系的总磁矩均出现不同程度的削弱现象, 其中 In 原子掺杂对体系总磁矩削弱程度最低, 而 Al 原子掺杂会导致体系总磁矩大幅下降。

通常情况下, 非磁性元素的添加可有效提高 Sm-Co 体系结构稳定性并抑制晶粒长大行为, 但非磁性元素会不同程度地削弱 Sm-Co 体系的饱和磁化强度。因此, 如何根据材料的使用环境平衡掺杂元素对体系各类性能的影响程度, 尤其是兼顾稳定性和磁性能等重要性质尤为关键。同时, 同为一族的 2 种元素添加, 对体系总磁矩的影响差异较大。为阐明上述掺杂元素作用的微观机制以有效指导材料设计研发, 将 Al 和 In 掺杂体系的总磁矩及各原子磁矩进行系统分析, 以揭示元素特性、体系几何结构和磁性能三者间的关联。

#### 3.2 几何结构分析

SmCo<sub>5</sub> 超胞的总磁矩主要是由 Co 的次晶格原子磁矩贡献<sup>[21]</sup>, 而 Sm 原子和 *M* 掺杂原子由于数量相对 Co 原子较少, 所以对体系总磁矩贡献较弱。首先对掺杂元素 *M* 对其近邻的 Co 原子的磁矩影响进行研究, 如图 7 和表 4 所示, 在 Sm<sub>4</sub>Co<sub>19</sub>*M* 体系中, 掺杂元素 Al 或

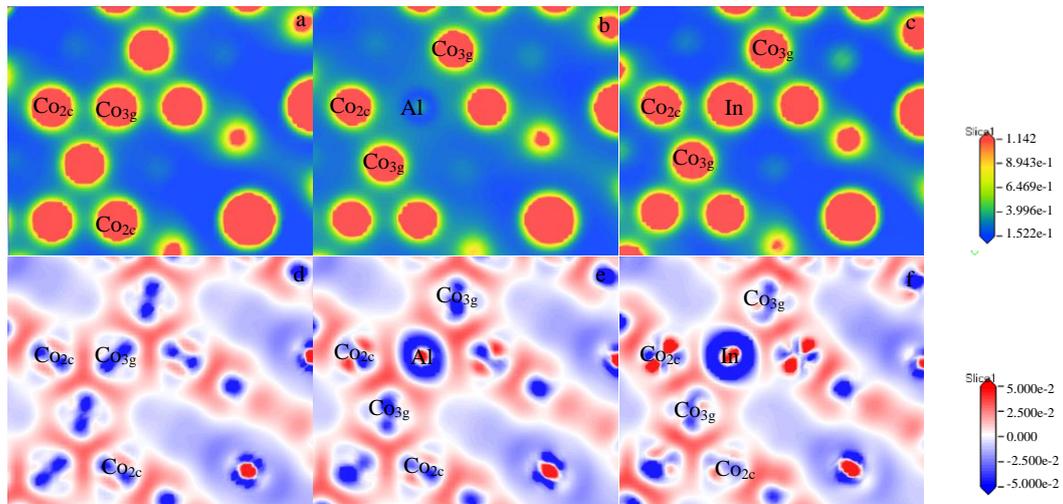


图 5 Sm<sub>4</sub>Co<sub>20</sub> 和掺杂 Al, In 的 Sm<sub>4</sub>Co<sub>19</sub>*M* 的电荷密度图和差分电荷密度

Fig.5 Electron densities (a~c) and differential charge densities (d~f) of Sm<sub>4</sub>Co<sub>20</sub> (a, d) and Sm<sub>4</sub>Co<sub>19</sub>*M* doped with Al (b, e) and In (c, f)

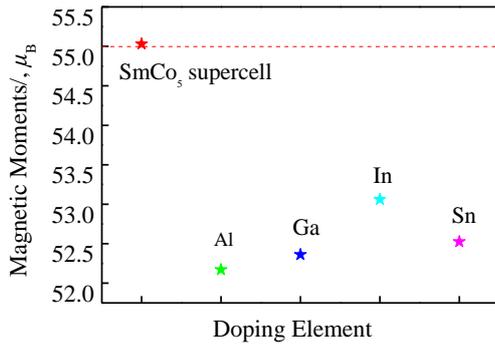


图 6 未掺杂  $\text{SmCo}_5$  和掺杂体系  $\text{SmCo}_{4.75}M_{0.25}$  ( $M=\text{Al, Ga, In, Sn}$ ) 超胞的总磁矩

Fig.6 Total magnetic moments of undoped  $\text{SmCo}_5$  and doped  $\text{SmCo}_{4.75}M_{0.25}$  ( $M=\text{Al, Ga, In, Sn}$ ) supercells

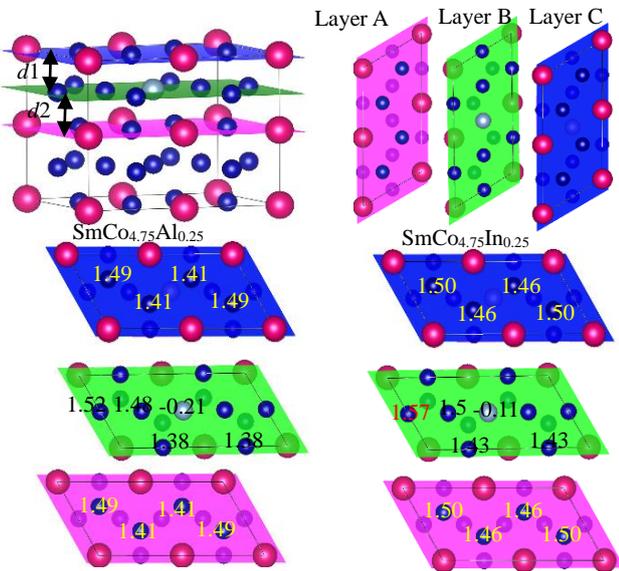


图 7  $\text{Sm}_4\text{Co}_{19}M$  ( $M=\text{Al, In}$ ) 体系掺杂元素及近邻 Co 原子磁矩  
Fig.7 Magnetic moments of doping elements and its neighboring Co in  $\text{Sm}_4\text{Co}_{19}M$  ( $M=\text{Al, In}$ ) systems

表 4  $\text{Sm}_4\text{Co}_{20}$ 、 $\text{Sm}_4\text{Co}_{19}\text{Al}$  和  $\text{Sm}_4\text{Co}_{19}\text{In}$  的各原子平均磁矩与体系总磁矩

Table 4 Average magnetic moment of each atom and total magnetic moment of  $\text{Sm}_4\text{Co}_{20}$ ,  $\text{Sm}_4\text{Co}_{19}\text{Al}$  and  $\text{Sm}_4\text{Co}_{19}\text{In}$

Model	$d/10^{-1}$ nm	Magnetic moment, $\mu_B$				
		Sm	Co-2c	Co-3g	$M$	Total
$\text{Sm}_4\text{Co}_{20}$	1.972	5.55	1.50	1.54	1.50	55.030
$\text{Sm}_4\text{Co}_{19}\text{Al}$	2.011	5.61	1.45	1.48	-0.21	52.171
$\text{Sm}_4\text{Co}_{19}\text{In}$	2.046	5.62	1.48	1.50	-0.11	53.061

In 原子替换 3g 晶位的 Co 原子时，2 种掺杂元素均位于 Layer B，此时上下对称 2 层 Layer A 上 2c 位的 Co 原子的磁矩受到影响。Layer A 与 Layer B 间距随 Al 和 In 元素掺杂而变大，这使得垂直于 c 轴方向上的 Co-Co 原子间距离增大，Co 原子间的 3d-3d 相互作用减弱。

Al 和 In 本征自旋磁矩方向与 Co 自旋磁矩方向相反，对于体系总磁矩起到削弱的作用。其中 Al 原子的自旋磁矩大于 In 原子，所以对体系总磁矩的削弱程度更严重。从图 7c 和 7d 中可以看出 Al 掺入后 2c 位 Co 原子磁矩小于 In 掺杂体系同一位置 Co 原子磁矩，与 Al 原子位置越近的 Co 原子磁矩降低越明显。而 In 原子在 Layer B 上虽然对最近邻 Co 原子磁矩具有削弱作用，但次近邻的 Co 原子与周围 Co 原子磁矩均有所增大。这主要是由于 In 原子的半径较大，在 Layer B 上，未掺杂体系的 Co(3g)-Co(3g)原子间距离是 0.2434 nm，In 掺入后 Co(3g)-Co(3g)原子间距离减小为 0.2400 nm。Co 原子间的 3d-3d 电子波函数重叠加强，当原子间电荷重叠程度上升时，自旋电子数增多，原子磁矩随之增加，所以 In 原子次近邻的 Co 原子磁矩增大<sup>[34]</sup>，因此对体系总磁矩的减小的程度产生了一定的补偿作用。综上，由于 Al 掺杂在体系总磁矩中贡献负值，同时其周围 Co 原子磁矩下降，使掺杂 Al 的体系总磁矩明显减低。In 掺杂虽然也会削弱体系总磁矩，但与其他主族元素相比其削弱程度明显更小，因此 In 掺杂 Sm-Co 体系可在有效增强体系稳定性的基础上兼顾体系的饱和磁化强度。

### 3.3 电子结构分析

上文结合掺杂前后  $\text{SmCo}_5$  超胞体系的几何结构和单原子磁矩分析了 Al 和 In 掺杂对  $\text{SmCo}_5$  体系总磁矩的影响，接下来通过掺杂元素对  $\text{SmCo}_5$  体系中不同位点 Co 原子的电子偏态密度图(PDOS)分析，进一步揭示掺杂元素对 Co 原子电子结构和原子磁矩的影响机制。图 8 中灰色阴影部分表示上下自旋态密度的对称部分，红色阴影部分表示上下自旋态密度的差值部分，体系的净磁矩则源于上下自旋态密度的不对称性。对比图 8a 和 8b，Al 掺杂后 Co(2c)和 Co(3g)晶位上的灰色阴影峰值较 In 掺杂体系明显增加，说明上下自旋分布的对称性增加，磁矩更小。其中 Al-3g 原子在费米能级附近显示出上下自旋态密度差值，即红色部分代表 Al 原子具有一定的磁矩。In 原子在费米能级附近上下自旋电子数较少，对应红色区域表示的自旋差值部分较少，且在较深能级处出现了上下自旋对称灰色部分，说明 In 原子本身具有的磁矩很小。PDOS 分析结果与上文中磁矩计算结果一致。In 的添加对体系总磁矩削弱程度低于 Al 添加的原因，一方面是由于 In 原子本征磁矩较小，对体系总磁矩影响较小；另一方面，In 原子对邻近的 Co 原子磁

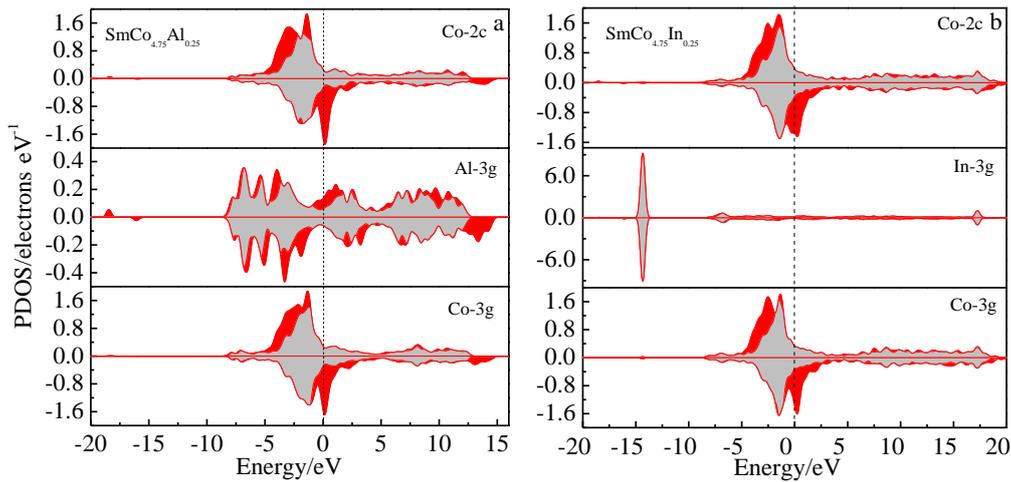


图 8 掺杂 Al 和掺杂 In 体系中 Co 和掺杂原子在不同位置的 PDOS

Fig.8 Calculated PDOS of Co and doping atoms at different sites in the systems doped with Al (a) and In (b)

矩影响不大，因此 In 添加对 SmCo<sub>5</sub> 总磁矩变化负面影响较小。

#### 4 浓度效应

主族元素添加对 SmCo<sub>5</sub> 体系的几何结构和电子结构都产生较大影响，结构稳定性和磁性也随之发生改变。上文对 4 种主族元素添加 SmCo<sub>5</sub> 体系进行了系统的计算，分析表明 Al 和 Ga 的添加可增强 SmCo<sub>5</sub> 结构稳定性，但会使体系总磁矩下降从而饱和磁化强度降低。In 和 Sn 的添加对体系稳定性的影响较小，同时也对体系总磁矩的削弱程度较低。4 种主族元素中 Ga 由于受温度影响较大，当温度升高时无法保持 SmCo<sub>5</sub> 结构稳定性，Sn 元素添加在加强体系稳定性和保持 SmCo<sub>5</sub> 体系磁矩方面作用不明显。因此，比较 4 种主族元素得出 Al 和 In 2 种元素添加更具有研究价值。在 Sm-Co 体系利用第 3 组元掺杂改性的研究中发现，掺杂元素的种类对体系结构

稳定性和磁性能有影响，但仅获得掺杂元素对体系有影响仍无法直接指导实际材料研发，在具体的成分设计和掺杂改性中，掺杂元素的添加量也需要精确调控以保证掺杂元素发挥最佳作用。如少量掺杂 Fe 时，饱和磁化强度和居里温度有所提升，但过量掺杂会引起 SmCo<sub>5</sub> 的 CaCu<sub>5</sub> 结构失稳，其磁性能受到影响<sup>[13]</sup>。因此，基于掺杂模型筛选得到的掺杂元素 Al 和 In，进一步分析 SmCo<sub>5</sub> 体系中掺杂元素的溶质浓度效应，预测适合的掺杂浓度范围。进行模型计算的浓度设置  $x=0\text{at}\%$ ， $5\text{at}\%$ ， $10\text{at}\%$ ， $15\text{at}\%$ ， $20\text{at}\%$ 。

首先计算了 SmCo<sub>5-x</sub>M<sub>x</sub> 体系中形成能随溶质浓度的变化，如图 9a 所示。红色曲线代表 SmCo<sub>5-x</sub>In<sub>x</sub> 体系，可以看出当掺杂浓度在 0~5at% 范围时，体系形成能随 In 浓度增加而降低，体系稳定性增强；当掺杂浓度为 5at%~10at% 时，体系形成能快速上升，说明此时体系稳定性大幅下降；当掺杂浓度继续增加至 10at%~20at% 时，

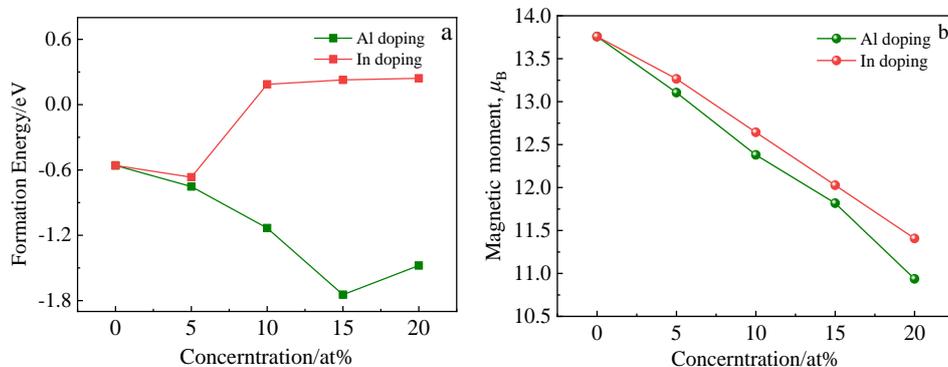


图 9 SmCo<sub>5-x</sub>M<sub>x</sub>(M=Al, In)体系形成能和体系总磁矩随掺杂浓度的变化

Fig.9 Relationship between the formation energy (a) and total magnetic moment (b) of SmCo<sub>5-x</sub>M<sub>x</sub>(M=Al, In) system with doping concentration

体系形成能增幅明显减小, 说明在高浓度范围内添加 In 元素对  $\text{SmCo}_5$  体系稳定性的影响变化不大。绿色曲线代表  $\text{SmCo}_{5-x}\text{Al}_x$  体系, 当掺杂浓度在 0~15at% 范围时, 随掺杂浓度的增加, 形成能逐渐下降, 体系稳定性增强; 当掺杂浓度在 15at%~20at% 时, 形成能开始增大, 体系稳定性减弱。综上, Al 和 In 的添加在一定浓度范围内可以使  $\text{SmCo}_5$  体系稳定性增强, 但较高浓度的掺杂, 通常会使得体系稳定性下降。

计算得到的  $\text{SmCo}_{5-x}\text{M}_x$  体系中总磁矩随掺杂元素浓度的变化关系, 如图 9b 所示。Al 和 In 掺杂后, 体系总磁矩均随掺杂元素 M 浓度的升高而不断降低。对比 Al 和 In 掺杂后体系的总磁矩变化曲线可知, 相同浓度下 Al 掺杂体系的总磁矩始终比 In 掺杂体系的总磁矩小, 并且随着溶质浓度的增加总磁矩下降幅度更大。这说明随着掺杂浓度的增加, Al 元素对体系总磁矩的削弱程度明显大于 In 元素。综合考虑掺杂 Al 和 In 后  $\text{SmCo}_5$  体系形成能和总磁矩随溶质浓度的变化特征, 预测出 Al 和 In 的合适添加浓度范围应分别控制在 15at% 和 5at% 左右。

## 5 结论

1) 掺杂  $\text{SmCo}_5$  体系的形成能计算表明, 主族元素 Al、Ga、In 和 Sn 均优先占据 3g 位点; Al 和 Ga 的添加可有效降低体系形成能, 增强  $\text{SmCo}_5$  结构稳定性。

2) 采用热力学耦合模型预测了各元素在不同温度下的占位概率。随着温度的增加, Ga 元素择优占位倾向出现显著变化, 表明占位概率变化趋势与不同位点下的形成能差异具有密切关联。Al 掺杂后体系的择优占位趋势与温度的关联性较低, 因此可在较大温度范围内保持体系的结构稳定性。

3) 由于主族元素不具有磁矩, 取代 Co 原子不可避免地会使体系总磁矩下降; 但计算发现 In 元素添加使体系总磁矩下降较小。从晶体结构和电子结构的角度揭示其作用机理为: In 原子半径较大, 从而引起掺杂体系晶格结构畸变, 使得 In 周围同层的 Co 原子间距缩小, In 次近邻的 Co 原子磁矩随之增大, 由此补偿了 In 取代 Co 所损失的部分磁矩。

4) 引入掺杂元素的浓度效应, 计算获得了  $\text{SmCo}_5$  掺杂体系结构稳定性和磁矩随掺杂元素浓度的变化规律。模型计算筛选出了能够兼顾  $\text{SmCo}_5$  掺杂体系稳定性和磁性能的添加元素 Al 和 In, 并预测了 Al 和 In 的最佳掺杂浓度为 15at% 和 5at%。

### 参考文献 References

[1] Gutfleisch O, Willard M A, Brück E *et al.* *Advanced Materials*[J],

2011, 23(7): 821

[2] Seyring M, Song X Y, Zhang Z X *et al.* *Nanoscale*[J], 2015, 28(7): 12126

[3] Hou Y L, Sun S H. *Applied Physics Letters*[J], 2007, 91(15): 3117

[4] Zuo Jianhua(左建华), Yue Ming(岳明), Wang Yunqiao(王云桥) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(4): 834

[5] Alameda J M, Givord D, Lemaire R *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 1981, 52(3): 1063

[6] Buschow K H J, Van Diepen A M, De Wijn H W *et al.* *Solid State Communications*[J], 1974, 15(5): 903

[7] Zhao Sihai(赵四海). *Thesis for Master Degree*(硕士学位论文)[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2012

[8] Liu Zuhao(刘祖豪). *Thesis for Master Degree*(硕士学位论文)[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2016

[9] Yin S Q, Wang H, Zhao H B *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2013, 114(21): 3908

[10] Cheng W M, Zhao S H, Cheng X M *et al.* *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*[J], 2012, 25: 1947

[11] Gjoka M, Panagiotopoulos I, Niarchos D. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2005, 161(1-2): 173

[12] Mao F, Lu H, Liu D *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 810(90): 151 888

[13] Söderlind P, Landa A, Loch I L M *et al.* *Physical Review B*[J], 2017, 96: 100 404

[14] Ma B M, Liang Y L, Patel J *et al.* *IEEE Transactions on Magnetics*[J], 1996, 32(5): 4377

[15] Larson P, Mazin I I, Papaconstantopoulos D A. *Physical Review B*[J], 2004, 69(13): 1124

[16] Laslo A, Colin C V, Isnard O *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2010, 107(9): A732

[17] Luo J, Liang J K, Guo Y Q *et al.* *Intermetallics*[J], 2005, 13(7): 710

[18] Jiang C B, Venkatesan M, Gallagher K *et al.* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2001, 236(1-2): 49

[19] Lui Dong(刘东), Wang Haibin(王海滨), Liu Xuemei(刘雪梅) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(9): 2539

[20] Hua G, Song X Y, Tang F W *et al.* *Crystengcomm*[J], 2016, 18(41): 41

[21] Liu X B, Altounian Z. *Journal of Applied Physics*[J], 2012, 111(7): 07B 526

[22] Sabirianov R F, Kashyap A, Skomski R *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2004, 85(12): 2286

[23] Andreev A V, Zadvorkin S M. *Physica B: Condensed Matter*[J],

- 1988, 172(4): 517
- [24] Segall M D, Lindan J D, Probert M A *et al.* *Journal of Physics: Condensed Matter*[J], 2002, 14(11): 2717
- [25] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H *et al.* *Physical Review B*[J], 1992, 46(11): 4978
- [26] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. *Physical Review Letters*[J], 1996, 77(18): 3865
- [27] Pfrommer B G, Cote M, Louie S G *et al.* *Physical Review B*[J], 1997, 56(11): 6662
- [28] Kohan A F, Ceder G, Morgan D *et al.* *Physical Review B*[J], 2000, 61(22): 15 019
- [29] Condon E U. *Journal of Applied Physics*[J], 1939, 10(10): 691
- [30] Dixit V, Nandadasa C N, Kim S G *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2015, 117(24): 243 904
- [31] Van de Walle A, Ceder G. *Journal of Phase Equilibria*[J], 2002, 23(348): 74
- [32] Xu Zuyao(徐祖耀). *Thermodynamics of Materials(材料热力学)*[M]. Beijing: Higher Education Press, 2009: 52
- [33] Li Yamin(李亚敏), Chen Yiping(陈银萍), Liu Hongjun(刘洪军). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2020, 49(8): 2746
- [34] Xu Yingwei. *Ab Initio Calculations of Third Doping Elements Nb/V on Magnetic Properties and Microstructural Measurements for  $SmCo_{6.7}M_{0.3}(M=Nb,V)$* [D]. Taipei: National Tsing Hua University, 2012

## First-Principles Calculations on Structural and Magnetic Properties of $SmCo_5$ Alloys with Main Group Element Doping

Mao Fei, Tang Fawei, Lv Hao, Guo Kai, Liu Dong, Song Xiaoyan

(Faculty of Materials and Manufacturing, Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** In this work, A first-principles calculation model of  $SmCo_5$  alloy with main group elements doping was established. Taking Al, Ga, In, and Sn as examples, the influence of intrinsic characteristics of doping elements, doping concentration and temperature on the phase stability and magnetic properties of  $SmCo_5$  alloy was studied. The calculation result indicate that the physical and chemical properties of doped main group elements and the size of the vacant space in the doping systems are two main factors that influence the occupation site of the doping elements. Al and Ga are beneficial to the stability of  $SmCo_5$  system. Moreover, the occupation sites probability of Al varies insignificantly with temperature, which indicates that the  $SmCo_5$  system doped with Al may be applied in applications with a wide temperature range. Regarding to the magnetic properties, the  $SmCo_5$  system doped with In has a relatively high magnetic moment, although the total magnetic moment of the  $SmCo_5$  system always decreases with the addition of the studied main group elements. The main reason is that In has a relatively large atomic radius, which may induce lattice distortion and result in the increase of magnetic moment between Co atoms. Therefore, the decrease of the total magnetic moment of the doping system can be compensated. Based on the above calculations, Al and In are selected as the candidate elements which are beneficial to the stability and magnetic properties of  $SmCo_5$  based alloys. Moreover, the optimal doping concentration ranges of Al and In were predicted.

**Key words:** Sm-Co-based permanent magnetic alloy; first-principles calculations; structural stability; magnetic moment; element doping

---

Corresponding author: Song Xiaoyan, Ph. D., Professor, Faculty of Materials and Manufacturing, Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, Beijing University of Technology, Beijing 100124, P. R. China, Tel: 0086-10-67392311, E-mail: xysong@bjut.edu.cn