

# 基于第一性原理及虚晶近似的 $\text{Sm}_x\text{Pr}_{1-x}\text{Co}_5$ ( $x = 0 - 0.2$ )性质研究

何刚<sup>1</sup>, 朱晓宇<sup>2</sup>, 竹文坤<sup>3</sup>, 何嵘<sup>3</sup>

<sup>1</sup>西南科技大学计算机科学与技术学院, 四川 绵阳

<sup>2</sup>西南应用磁学研究所, 四川 绵阳

<sup>3</sup>西南科技大学国防科技与核科学技术学院, 四川 绵阳

收稿日期: 2024年8月20日; 录用日期: 2024年9月28日; 发布日期: 2024年10月12日

## 摘要

本文研究了基于第一性原理平面波赝势及虚晶近似方法的镨(Pr)元素替位掺杂 $\text{SmCo}_5$ 体系( $\text{Pr}_x\text{Sm}_{1-x}\text{Co}_5$ )的体系的电子结构和磁性。采用CASTEP软件包, 基于LDA + U并进行自旋极化计算, 研究了不同掺杂参数下 $\text{Pr}_x\text{Sm}_{1-x}\text{Co}_5$  ( $x = 0 - 0.2$ )体系的能量、分态密度、波尔磁矩等性质, 研究表明,  $\text{Pr}_x\text{Sm}_{1-x}\text{Co}_5$ 体系的总态密度在-40 eV附近主要由s轨道贡献, 总态密度在-20 eV附近主要由p轨道贡献, d轨道主要来自于Co及Pr/Sm原子, 而f轨道贡献则来自于Pr/Sm原子且其自旋向下的密度远高于其自旋向上的密度, 同时, 随着镨元素掺杂比例的提高, 晶格常数(a, c)以及晶胞体积(V)逐步增大, 同时体系总能量逐步升高, 同时, 随着掺杂比例的不断变化, 体系的波尔磁矩结果呈现出波动变化的特点, 本文的研究有助于优化钕钴永磁体的设计。

## 关键词

第一性原理, 虚晶近似, 波尔磁矩,  $\text{Pr}_x\text{Sm}_{1-x}\text{Co}_5$

# Study of $\text{Sm}_x\text{Pr}_{1-x}\text{Co}_5$ ( $x = 0 - 0.2$ ) Based on First Principles and Virtual Crystal Approximation

Gang He<sup>1</sup>, Xiaoyu Zhu<sup>2</sup>, Wenkun Zhu<sup>3</sup>, Rong He<sup>3</sup>

<sup>1</sup>School of Computer Science & Technology, Southwest University of Science & Technology, Mianyang Sichuan

<sup>2</sup>Southwest Institute of Applied Magnetism, Mianyang Sichuan

<sup>3</sup>School of National Defense & Nuclear Science and Technology, Southwest University of Science & Technology, Mianyang Sichuan

Received: Aug. 20<sup>th</sup>, 2024; accepted: Sep. 28<sup>th</sup>, 2024; published: Oct. 12<sup>th</sup>, 2024

文章引用: 何刚, 朱晓宇, 竹文坤, 何嵘. 基于第一性原理及虚晶近似的  $\text{Sm}_x\text{Pr}_{1-x}\text{Co}_5$  ( $x = 0 - 0.2$ )性质研究[J]. 材料科学, 2024, 14(10): 1387-1395. DOI: 10.12677/ms.2024.1410153

## Abstract

In this paper, the system energy of praseodymium (Pr) elemental substitution doped  $\text{SmCo}_5$  system ( $\text{Pr}_x\text{Sm}_{1-x}\text{Co}_5$ ) based on first-principles and virtual-crystal approximation method was studied. The energy, fractional density and Bohr magnetic moment of  $\text{Pr}_x\text{Sm}_{1-x}\text{Co}_5$  ( $x = 0 - 0.2$ ) system under different doping parameters were studied by using CASTEP software package, based on LDA + U and spin polarization calculation, and the results show that the total density of states of the  $\text{Pr}_x\text{Sm}_{1-x}\text{Co}_5$  system is mainly contributed by the s orbital around  $-40$  eV, the total density of states near  $-20$  eV is mainly contributed by the p orbital, the d orbital is mainly contributed by Co and Pr/Sm atoms, and the f orbital is contributed by Pr/Sm atoms and its spin down density is much higher than its spin up density. At the same time, the total energy of the system is gradually decreasing, indicating that the system is more stable, and with the continuous change of the doping ratio, the Bohr magnetic moment results of the system show the characteristics of fluctuating changes, and the research in this paper is helpful to optimize the design of samarium cobalt permanent magnets.

## Keywords

First-Principles, Virtual Crystal Approximation, Bohr Magnetic Moment,  $\text{Pr}_x\text{Sm}_{1-x}\text{Co}_5$

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

磁性材料是指能对磁场作出某种方式反应的材料,按照磁化的难易程度,可分为永磁材料和软磁材料。永磁材料也称作硬磁材料,主要特点在于其磁性能高,矫顽力高,去掉外磁场后仍能长时间保持高磁性,在航空航天、工业制造、军事工业等领域有广泛的应用[1]-[3]。钐钴(Samarium-Cobalt)永磁体主要由稀土元素钐(Sm)、钴(Co)及其他元素配比后制成,Sm-Co体系结构包括 $\text{SmCo}_3$ (1:3型号)、 $\text{SmCo}_5$ (1:5型)、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (2:17)等,钐钴永磁体的特点是磁性能高,具有高磁能积、极低的温度系数,工作温度可达 $500^\circ\text{C}$ 以上,相较钕铁硼永磁体耐高温性更好。特别是 $\text{SmCo}_5$ 由于其高磁晶各向异性而广泛得到研究[4][5]。

金属镨(Pr)与钐(Sm)都是轻稀土金属,因为它具有独特的理化性质,所以在稀土永磁,储氢材料,有色金属及合金,发火合金,钢和铁等领域中的应用不断发展。我国作为世界上轻稀土资源最丰富的国家[6],据已查明的工业储量约4.4千万吨,占全球总量的36.7%,居世界首位[7]。其中镨、钐这两种轻稀土元素主要产自中国内蒙古白云鄂博矿位[6]。研究表明,在钐钴型永磁( $\text{SmCo}_5$ )中加入镨元素(Pr)后可改进其性能,同时,镨比钐的价格更低,因此 $\text{SmCo}_5$ 中掺杂Pr除了改善磁性能外还能降低成本。如将 $\text{SmCo}_5$ 中20%的Sm替位掺杂Pr,构成 $\text{Sm}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Co}_5$ 后,可使 $\text{SmCo}_5$ 的最大磁能积 $(\text{BH})_{\max}$ 从 $256\text{ JK/m}^3$ 提高至 $272\text{ JK/m}^3$ ,同时其具有更小的矫顽力[8],也有研究人员[9]通过实验手段发现Pr掺杂 $\text{SmCo}_5$ 可以提升其内禀磁性(intrinsic magnetic properties),然而其影响的机理并不清楚。

目前,对 $\text{SmCo}_5$ 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如铁(Fe)[10]、铜(Cu)元素等[11],或者主族元素掺杂[1],缺少同为镧系的元素如镨(Pr)对钐替位掺杂的研究,并且详细地研究不同的镨掺杂水平对 $\text{SmCo}_5$ 体系磁性能、结构稳定性方面的影响的理论研究尚欠缺。

基于上述问题,本研究采用基于第一性原理的密度泛函理论,结合CASTEP方法,建立 $\text{SmCo}_5$ 体系

中 Pr 元素的不同浓度掺杂体系  $\text{Pr}_x\text{Sm}_{1-x}\text{Co}_5$  ( $x=0-0.2$ )。通过对  $\text{SmCo}_5$  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 Pr 元素掺杂对  $\text{SmCo}_5$  体系结构稳定性和磁性能方面的微观影响机制,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。本研究采用的是替位掺杂模型,其虚拟晶胞示意图如图 1 所示,通过设置 1a 位置处 Sm 原子与 Pr 原子的不同比例,模拟  $\text{Pr}_x\text{Sm}_{1-x}\text{Co}_5$  ( $x=0-0.2$ ) 掺杂晶胞的磁性性质。

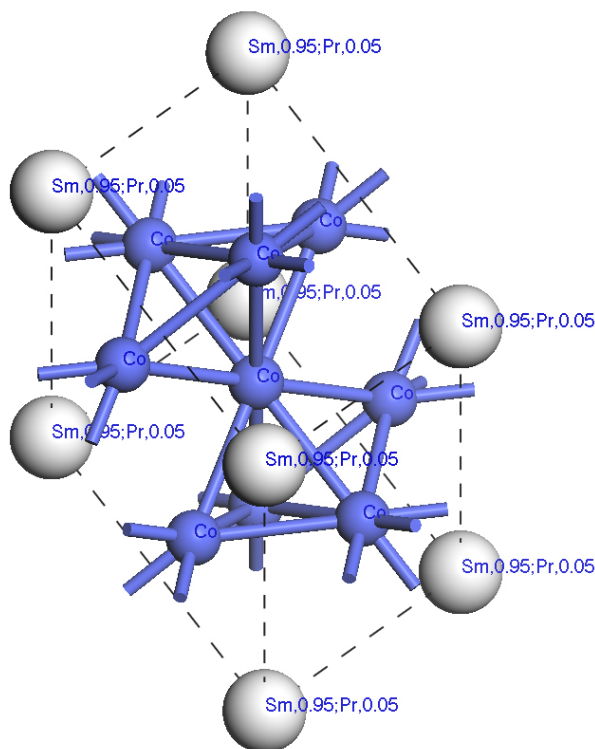


Figure 1. Diagram of  $\text{Pr}_x\text{Sm}_{1-x}\text{Co}_5$  ( $x=0.05$ ) virtual crystals  
图 1.  $\text{Pr}_x\text{Sm}_{1-x}\text{Co}_5$  ( $x=0.05$ ) 虚拟晶胞示意图

## 2. 研究方法

### 2.1. 第一性原理计算(First-Principles Calculation)以及虚晶近似法(VCA)

以 H-K [12]定理和 K-S [13]方程而提出而得以建立的密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)给出了将多电子问题简化为单电子问题的理论基础,从 20 世纪 90 年代建立开始,就一直在物理和化学上得到广泛的应用,是凝聚态物理和计算化学领域中最常用的方法之一,也是目前在计算分子和固体的电子结构及其特性时最有力的工具。对于稀土永磁材料 RECo 系列(如  $\text{PrCo}_5$ ,  $\text{SmCo}_5$  等)的理论及实验研究一直以来得到了大量的关注[14]-[16],然而,目前基于第一性原理来系统研究 Pr 元素对  $\text{SmCo}_5$  钕钴永磁材料掺杂计算研究少有报道。

对于替位掺杂,晶体中的被掺杂原子位点也可以被描述为由两种或更多种元素组成的混合原子。相对浓度可以调整为任意数量的原子,但总浓度不能超过 100%。在第一性原理计算中,虚拟晶体近似(Virtual Crystal Approximation, VCA) [17] [18]提供了一种技术简洁高效掺杂仿真计算方法,允许以与有序结构计算相同的成本进行混合原子系统的计算。VCA 忽略任何可能的短程有序,并假设在每个潜在的无序位置上存在一个虚拟原子, Bellaiche 和 Vanderbilt (2000) [17]提出了第一性原理计算中可行的 VCA

实现的基本思想,特别是基于赝势(pseudopotential)的技术。利用超软电势(ultrasoft potentials)实现 VCA 的主要表述为:

$$V_{ext}(r, r') = \sum_I \sum_{\alpha} w_{\alpha}^I V_{ps}^{\alpha}(r - R_{I\alpha}, r' - R_{I\alpha}) \quad (1)$$

## 2.2. 计算参数

本文的第一性原理密度泛函理论计算是基于 CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package) [19] 的平面波超软赝势,优化采用 BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) [20]方法,交换-关联泛函采用 PBE 泛函(Perdew Burke Ernzerhof),平面波赝势 Ecut 大小设置为 420 eV, SCF 步数最大设置为 1000, SCF 计算的能量/原子收敛阈值为: 0.5E-06 eV, 优化方法采用 BFGS, 总能量收敛阈值: 0.5E-05 eV/atom。初始晶格参数:  $a = 4.97 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.97 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.97 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ 。

我们的计算的 k 点设置为(3 × 3 × 4)。对于平面波截止能 Ecut 的设置我们也进行了收敛性测试,结果表明 420 eV 的平面波截止能 Ecut 可以保证很好的计算精确度,为了避免可能出现的因为收敛次数不足而收敛失败,自洽计算(SCF)的收敛次数设置为 1000 次。研究表明,对于 RECo 系列的稀土钴永磁材料的第一性原理计算研究中,交换关联函数采用 GGA (Generalized-Gradient Approximation, 广义梯度近似)比 LDA (Local Density Approximation, 局域密度近似)能取得更好的计算精确度[21] [22], 同时在磁性计算中,对于 LDA 或 GGA 在描述局域的(或强关联作用的) d、f 电子体系时计算结果精度较低,因为强关联体系不能再用单电子近似方法进行很好的描述,这个情况下需要加入一个在位库仑能以修正单电子近似的缺陷。因为对强关联体系,电子局域性较强。如果电子从一个原子跳到另一个原子需要克服的库仑排斥比能带宽度要大,则尽管能带为部分占据,体系也表现出绝缘性(Mott 绝缘体)。通常的交换关联泛函低估 d 电子的局域性,这时可以得到 Hubbard 模型:

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i,\sigma}^{\dagger} c_{j,\sigma} + \text{H.c.}) + U \sum_{i=1}^N n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \quad (2)$$

加入一个 on-site 库仑排斥项来修正,从而得到如下的修正模型。

$$E_{\text{DFT+U}} = E_{\text{DFT}} + E_{\text{U}} \quad (3)$$

因此,为准确计算  $\text{Pr}_x\text{Sm}_{1-x}\text{Co}_5$  磁晶磁性,我们采用了 DFT + U 方法并结合自选自旋极化(spin polarization)对 Pr 掺杂  $\text{SmCo}_5$  体系的电子结构和磁矩进行了计算分析,最终获得了较为准确的计算结果。其中 Sm 原子自旋使用的初始值为 5, U 值设置为 f 轨道 4.7 eV, Co 原子自旋使用的初始值为 3, U 值设置为 f 轨道 4.7 eV, Sm 原子及 Co 原子的初始自旋方向设置为向上。

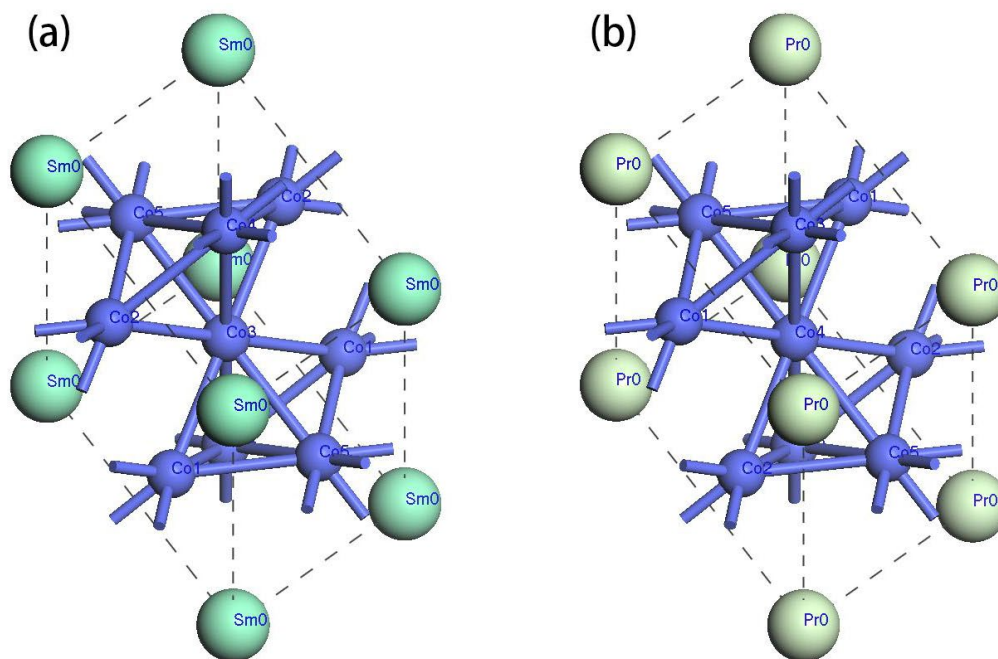
自旋极化计算步骤为:首先采用自旋极化对晶体结构优化,然后静态自洽计算波函数和电荷密度,最后非自洽计算体系能量,态密度(density of states, DOS),磁矩(magnetic moment)等性质。

## 2.3. $\text{SmCo}_5$ 晶胞模型参数

根据相关文献[23],钐(Sm)的原子序数为 62,其原子半径(计算)为: 238 pm; 钴(Co)的原子序数为 27,其原子半径(计算)为 152 pm; 镨(Pr)的原子序数为 59,其原子半径(计算)为 247 pm。Sm 原子及 Co 原子半径大小比例大概为 1.5:1, Pr 原子及 Co 原子半径大小比例也大概为 1.5:1,因此,我们的模型显示的 Sm 原子及 Co 原子采用的大小比例是 1.5:1, Pr 原子及 Co 原子采用的大小比例是 1.5:1。

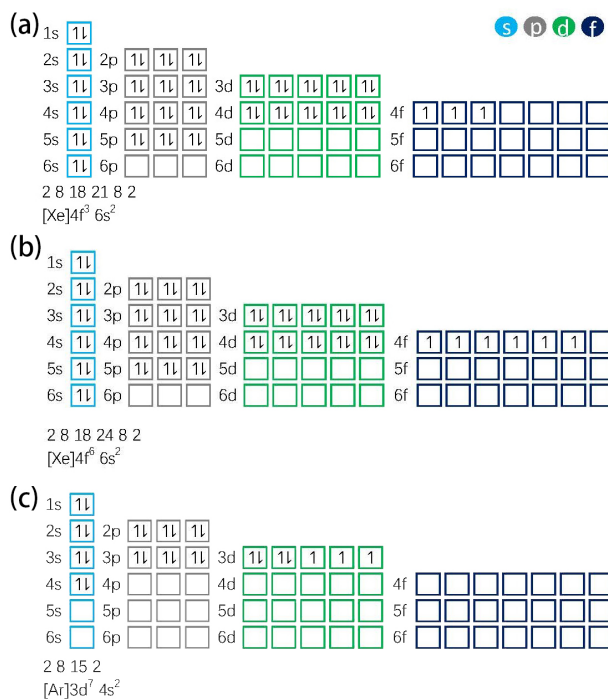
$\text{PrCo}_5$  以及  $\text{SmCo}_5$  的晶体结构均属于  $\text{CaCu}_5$  型六方晶系,  $\text{SmCo}_5$  (a)及  $\text{PrCo}_5$  (b)晶胞示意如图 2 所示,两个晶体的空间群同为 P6/mmm。  $\text{SmCo}_5$  及  $\text{PrCo}_5$  的晶胞中均包含 6 个原子,其中 1 个 Sm/Pr 原子占 1a 晶位, 2 个 Co 原子占据 2c 晶位, 3 个 Co 原子占据 3g 晶位。在三轴坐标系中, 3 个不等价的晶位坐标

分别为: Sm (1a)/Pr (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), PrCo<sub>5</sub>的晶胞尺寸比 SmCo<sub>5</sub>稍大, PrCo<sub>5</sub>体积为 86.70 Å<sup>3</sup>, 略大于 SmCo<sub>5</sub>的 84.70 Å<sup>3</sup>。两个晶胞中晶格夹角均一致。



**Figure 2.** Crystal images of SmCo<sub>5</sub> and PrCo<sub>5</sub>: (a) SmCo<sub>5</sub> Crystal; (b) PrCo<sub>5</sub> Crystal

**图 2.** SmCo<sub>5</sub> 及 PrCo<sub>5</sub> 晶胞示意图: (a) SmCo<sub>5</sub> 晶胞; (b) PrCo<sub>5</sub> 晶胞



**Figure 3.** Orbital Diagram of Pr, Sm and Co atoms: (a) Pr; (b) Sm; (c) Co

**图 3.** 镨、钐及钴的电子轨道示意图: (a) 镨原子; (b) 钐原子; (c) 钴原子

钐原子的电子排布式为： $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^6 5s^2 5p^6 6s^2$ ；钴原子的电子排布式为： $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$ ，镧原子的电子排布式为： $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^3$ 。其电子轨道示意图如图 3 所示。

由于各种原子在化学反应中一般只是价层电子发生变化，内层电子和原子核是一个相对稳定不变的实体，因此，计算时各个原子的电子轨道一般内层电子不参与计算，本文计算中，参与计算的钐原子的电子轨道为  $4f^6 5s^2 5p^6 6s^2$ ，钴原子的电子轨道为  $3d^7 4s^2$ ，镧原子的电子轨道为  $4f^3 5s^2 5p^6 6s^2$ 。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 几何优化

对建立的初始  $\text{SmCo}_5$  晶胞进行几何优化，初始参数设置为  $a = b = 4.970 \text{ \AA}$ ， $c = 3.970 \text{ \AA}$ ，优化后的晶胞尺寸稍微减小，表明优化后体系收敛到更为稳定的状态，与相关报道的实验结果以及理论计算结果相比，本文优化结果比实验值稍小，与对比研究结果接近，可能是由于实验测试的晶胞尺寸由于缺陷等原因所以比理论值稍大，具体结果如表 1 所示，由结果可以表明本文所采用的计算参数的正确性和可靠性。

**Table 1.** Geometry optimization results of  $\text{SmCo}_5$

**表 1.**  $\text{SmCo}_5$  晶胞几何优化的结果

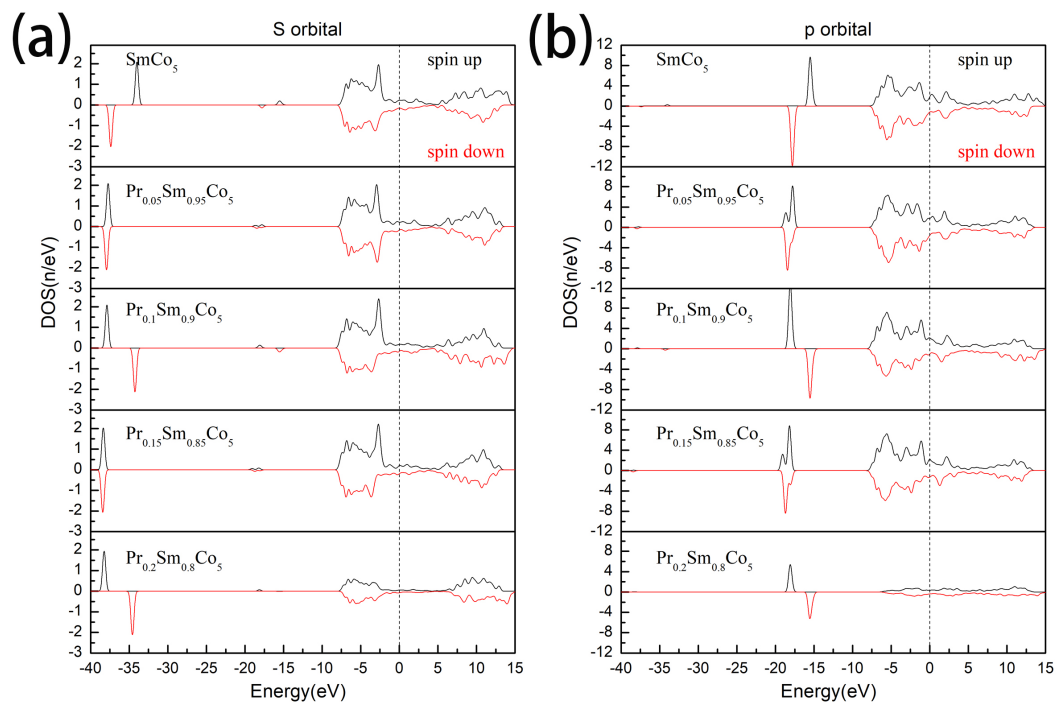
参数	a/Å	b/Å	c/Å	体积/Å <sup>3</sup>
初始值	4.970	4.970	3.970	84.70
实验值[24]	4.987	4.987	3.981	85.74
对比值 1 [1]	4.867	4.867	3.944	80.92
对比值 2 [25]	4.977	4.977	3.967	—
优化后	4.968	4.968	3.963	84.70

#### 3.2. 态密度

为进一步分析不同的镧元素掺杂比例对  $\text{SmCo}_5$  体系性质的影响，我们分别对 5 种不同的掺杂比例下  $\text{Pr}_x\text{Sm}_{1-x}\text{Co}_5$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 的不同轨道的分态密度(Partial Density of States, PDOS)进行了对比分析，图 4 为不同掺杂比例的 s, p 轨道分态密度图，其中图 4(a)为 s 轨道在不同掺杂比例下的分态密度图，图 4(b)为 p 轨道在不同掺杂比例下的分态密度图，每种掺杂比例下轨道的分态密度图又分成了自旋向上和自旋向下两条曲线，以两种不同的颜色显示。可以看出，对于 s 轨道，随着掺杂比例的提升，自旋向上在  $-40 \text{ eV}$  附近越来越偏左移(更接近  $-40 \text{ eV}$ )，且自旋向下在  $10 \text{ eV}$  附近幅值逐渐降低；对于 p 轨道，随着掺杂比例的提升，自旋向上在  $-20 \text{ eV}$  附近越来越偏左移(更接近  $-20 \text{ eV}$ )，且自旋向下在  $10 \text{ eV}$  附近幅值逐渐降低；可能的原因是由于掺杂比例的变化导致 Pr/Sm 原子的 s 轨道和 p 轨道出现杂化，自旋向下电子能级较自旋向上电子能级有所提升导致；图 5 为不同掺杂比例的 d, f 轨道分态密度图，其中图 5(a)为 d 轨道在不同掺杂比例下的分态密度图，图 5(b)为 f 轨道在不同掺杂比例下的分态密度图，每种掺杂比例下轨道的分态密度图又分成了自旋向上和自旋向下两条曲线，以两种不同的颜色显示。可以看出，对于 d 轨道，随着掺杂比例的提升，自旋向上和自旋向下幅值变化不大；而对于 f 轨道，随着掺杂比例的提升，自旋向上在  $0 \text{ eV}$  附近越来越偏左移(更接近  $0 \text{ eV}$ )，且自旋向上在  $0 \text{ eV}$  附近幅值逐渐升高，自旋向下能级和幅值则呈现波动状态，推测掺杂比例的变化导致 Pr/Sm 原子的 f 轨道与 Co 原子的 d 轨道呈现复杂的自旋-轨道耦合(spin-orbit coupling)。

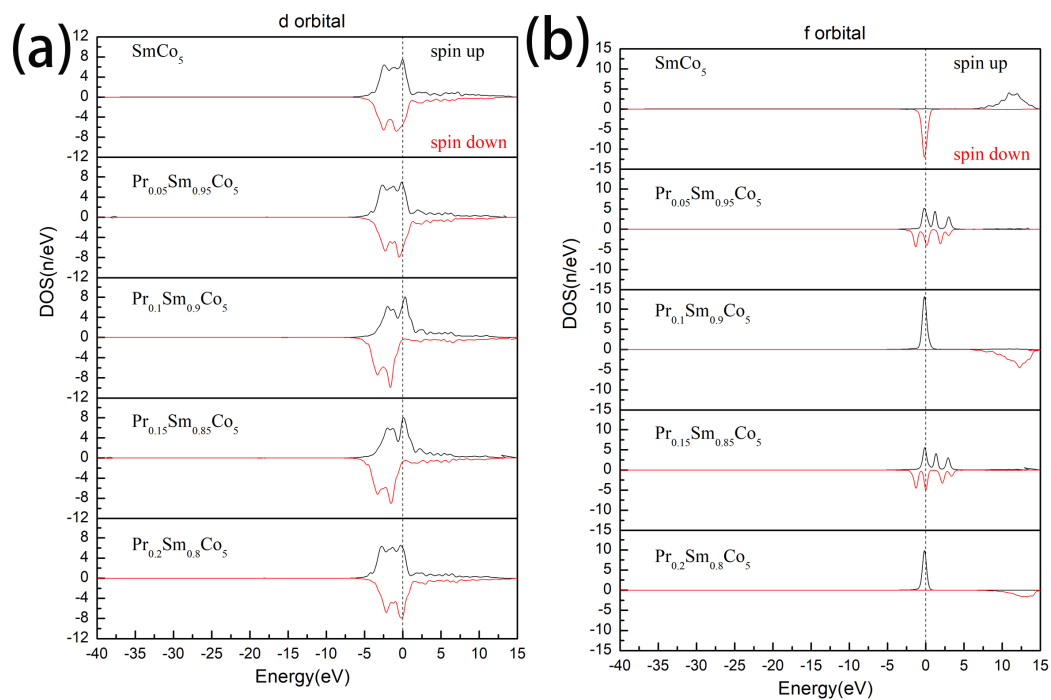
综合图 4 和图 5 还可以看出，总态密度在  $-40 \text{ eV}$  附近主要由 s 轨道贡献，总态密度在  $-20 \text{ eV}$  附近主

要由 p 轨道贡献, d 轨道主要来自于 Co 及 Pr/Sm 原子, 而 f 轨道贡献则来自于 Pr/Sm 原子且其自旋向下的密度远高于其自旋向上的密度。



**Figure 4.** PDOS of s and p orbital for different doping rate: (a) s orbital; (b) p orbital

**图 4.** 不同掺杂比例的 s, p 轨道分态密度图: (a) s 轨道; (b) p 轨道



**Figure 5.** PDOS of s and p orbital for different doping rate: (a) d orbital; (b) f orbital

**图 5.** 不同掺杂比例的 d, f 轨道分态密度图: (a) d 轨道; (b) f 轨道

### 3.3. 波尔磁矩

掺杂后, 随着镨元素的掺杂比例逐渐升高, 可以看出体系的波尔磁矩值( $2 \times \text{Integrated Spin Density}$ )从  $7.81195 \mu\text{B}$  开始呈现震荡变化, 在镨元素比例为 0.15 即  $\text{Pr}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{Co}_5$  体系下, 其波尔磁矩呈现极低值 ( $0.259523 \mu\text{B}$ ), 同时, 随着掺杂比例的逐渐升高, 体系的总能量绝对值逐步下降, 即体系呈现更为稳定的状态。具体结果如表 2 所示。

**Table 2.** Bohr magnetic moment and energy of  $\text{Pr}_x\text{Sm}_{1-x}\text{Co}_5$  ( $x = 0 - 0.2$ )

**表 2.**  $\text{Pr}_x\text{Sm}_{1-x}\text{Co}_5$  ( $x = 0 - 0.2$ )的磁矩及体系能量

分子式	体系能量/eV	波尔磁矩/ $\mu\text{B}$	实验值/ $\mu\text{B}$
$\text{SmCo}_5$	-7409.115303871	7.81195	7.8 [26]
$\text{Pr}_{0.05}\text{Sm}_{0.95}\text{Co}_5$	-7344.760125860	-7.53243	—
$\text{Pr}_{0.1}\text{Sm}_{0.9}\text{Co}_5$	-7304.709494693	-2.07782	—
$\text{Pr}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{Co}_5$	-7241.017662106	0.259523	—
$\text{Pr}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{Co}_5$	-7200.512909918	-6.20131	—
$\text{PrCo}_5$	-6505.11910875	8.99031	7.07

## 4. 结论

本研究初步开展了  $\text{Pr}_x\text{Sm}_{1-x}\text{Co}_5$  ( $x$  取值 0~0.2) 替位掺杂体系的磁性研究, 对  $\text{Pr}_x\text{Sm}_{1-x}\text{Co}_5$  体系采用了 CASTEP 软件包, 结果 LAD + U 进行自旋极化计算, 其中 Sm 原子自旋使用的初始值为 5, U 值设置为 f 轨道 4.7 eV, Co 原子自旋使用的初始值为 3, U 值设置为 f 轨道 4.7 eV, Sm 原子及 Co 原子的初始自旋方向设置为向上, 取得了初步的结果。结果表明, 随着 Pr 原子掺杂比例的提高, 体系的能量、波尔磁矩也呈现出明显变化。

研究表明, 随着 Pr 元素掺杂比例的逐步提高, 体系能量在逐步升高, 同时, 随着掺杂比例的不断变化, 体系的波尔磁矩结果呈现出波动变化的特点。总之, 本文采用了 LDA + U 方法对  $\text{Pr}_x\text{Sm}_{1-x}\text{Co}_5$  的电子结构和磁矩进行了计算分析, 计算采用 CASTEP 的自旋极化, 然后通过一系列的参数测试, 最终获得了镨掺杂比例在 0 到 0.2 之间的  $\text{SmCo}_5$  磁矩变化规律。

## 基金项目

四川省科技厅攀西重大专项(高性能稀土钴永磁材料制备关键技术及产业化)。

## 参考文献

- [1] 毛斐, 唐法威, 吕皓, 等. 主族元素掺杂对  $\text{SmCo}_5$  合金结构和磁性影响的第一性原理计算[J]. 稀有金属材料与工程, 2022, 51(2): 535-544.
- [2] Seyring, M., Song, X., Zhang, Z. and Rettenmayr, M. (2015) Concurrent Ordering and Phase Transformation in  $\text{SmCo}_7$  Nanograins. *Nanoscale*, 7, 12126-12132. <https://doi.org/10.1039/c5nr02592c>
- [3] 左建华, 岳明, 王云桥, 等. Tm 元素对  $\text{SmCo}_5$  晶体结构与磁性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(4): 4.
- [4] Nguyen, M.C., Yao, Y., Wang, C., Ho, K. and Antropov, V.P. (2018) Magnetocrystalline Anisotropy in Cobalt Based Magnets: A Choice of Correlation Parameters and the Relativistic Effects. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 30, 195801. <https://doi.org/10.1088/1361-648x/aab9fa>
- [5] Guo, X., Guo, Y. and Yin, L. (2021) Structural Stability, Magnetic Properties and Hardness of Equiatomic Light Rare Earth-Cobalt with CaCu<sub>5</sub> Type Structure before and after Adding Y. *Journal of Solid State Chemistry*, 302, 122436. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122436>



- [6] 王路, 汪鹏, 王翹楚, 等. 稀土资源的全球分布与开发潜力评估[J]. 科技导报, 2022, 40(8): 27-39.
- [7] 何宏平, 杨武斌. 我国稀土资源现状和评价[J]. 大地构造与成矿学, 2022, 46(5): 829-841.
- [8] 林河成. 金属镨的生产及其应用发展[J]. 金属世界, 2007(2): 52-55.
- [9] Xu, M., Yue, M., Li, Y., Wu, Q. and Gao, Y. (2016) Structure and Intrinsic Magnetic Properties of  $\text{Sm}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Co}_5$  ( $x = 0 - 0.6$ ) Compounds. *Rare Metals*, **35**, 627-631. <https://doi.org/10.1007/s12598-016-0774-8>
- [10] Sabiryanov, R.F. and Jaswal, S.S. (1998) Magnetic Properties of Hard/Soft Composites:  $\text{SmCo}_5/\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$ . *Physical Review B*, **58**, 12071-12074. <https://doi.org/10.1103/physrevb.58.12071>
- [11] Cheng, W., Zhao, S., Cheng, X. and Miao, X. (2012) Magnetic Moments in  $\text{SmCo}_5$  and  $\text{SmCo}_{5-x}\text{Cu}_x$  Films. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **25**, 1947-1950. <https://doi.org/10.1007/s10948-012-1530-4>
- [12] Rajagopal, A.K. and Callaway, J. (1973) Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review B*, **7**, 1912-1919. <https://doi.org/10.1103/physrevb.7.1912>
- [13] Kohn, W. and Sham, L.J. (1965) Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, **140**, A1133-A1138. <https://doi.org/10.1103/physrev.140.a1133>
- [14] Larson, P. and Mazin, I.I. (2003) Calculation of Magnetic Anisotropy Energy in  $\text{YCo}_5$ . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **264**, 7-13. [https://doi.org/10.1016/s0304-8853\(03\)00130-6](https://doi.org/10.1016/s0304-8853(03)00130-6)
- [15] Palaka, S., Yue, M., Ma, Z., Li, C., Li, H., Xu, H., et al. (2020) A Facile Chemical Synthesis of  $\text{PrCo}_5$  Particles with High Performance. *Journal of Alloys and Compounds*, **812**, Article ID: 151674. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151674>
- [16] Zhang, S.Y., Shen, B.G., et al. (1998) Magnetic properties of  $\text{Pr}_2\text{Co}_{17-x}\text{M}_x$  ( $M = \text{Ga}, \text{Si}$ ) Compounds. *Acta Physica Sinica (Overseas Edition)*, **7**, 354-360. <https://doi.org/10.1088/1004-423x/7/5/006>
- [17] Bellaiche, L. and Vanderbilt, D. (2000) Virtual Crystal Approximation Revisited: Application to Dielectric and Piezoelectric Properties of Perovskites. *Physical Review B*, **61**, 7877-7882. <https://doi.org/10.1103/physrevb.61.7877>
- [18] Ramer, N.J. and Rappe, A.M. (2000) Application of a New Virtual Crystal Approach for the Study of Disordered Perovskites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **61**, 315-320. [https://doi.org/10.1016/s0022-3697\(99\)00300-5](https://doi.org/10.1016/s0022-3697(99)00300-5)
- [19] Segall, M.D., Lindan, P.J.D., Probert, M.J., Pickard, C.J., Hasnip, P.J., Clark, S.J., et al. (2002) First-Principles Simulation: Ideas, Illustrations and the CASTEP Code. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **14**, 2717-2744. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/301>
- [20] Dennis Jr., J.E. (1983) Numerical Methods for Unconstrained Optimization and Nonlinear Equations. Society for Industrial and Applied Mathematics.
- [21] Yehia, S., Aly, S., Hamid, A., et al. (2006) Magnetic Properties and Band Structure Calculation of  $\text{SmCo}_5$ . *International Journal of Pure and Applied Physics*, **2**, 205-213.
- [22] Ucar, H., Choudhary, R. and Paudyal, D. (2020) An Overview of the First Principles Studies of Doped RE-TM5 Systems for the Development of Hard Magnetic Properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **496**, Article ID: 165902. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165902>
- [23] Clementi, E., Raimondi, D.L. and Reinhardt, W.P. (1967) Atomic Screening Constants from SCF Functions. II. Atoms with 37 to 86 Electrons. *The Journal of Chemical Physics*, **47**, 1300-1307. <https://doi.org/10.1063/1.1712084>
- [24] Andreev, A.V. and Zadvorkin, S.M. (1991) Thermal Expansion and Spontaneous Magnetostriction of  $\text{RCO}_5$  Intermetallic Compounds. *Physica B: Condensed Matter*, **172**, 517-525. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(91\)90011-3](https://doi.org/10.1016/0921-4526(91)90011-3)
- [25] Kohlmann, H., Hansen, T.C. and Nassif, V. (2018) Magnetic Structure of  $\text{SmCo}_5$  from 5 K to the Curie Temperature. *Inorganic Chemistry*, **57**, 1702-1704. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02981>
- [26] Wallace, W.E. (2012) Rare Earth Intermetallics. Elsevier.