

Si掺杂对Fe₂P化合物基态结构、磁性和电子结构的影响^{*}

扎西卓玛¹, 卢珊珊¹, 武晓霞^{1,2}, 那日苏^{1,2}

(1. 内蒙古师范大学物理与电子信息学院, 呼和浩特 010022; 2. 内蒙古自治区应用凝聚态物理重点实验室, 呼和浩特 010022)

摘要:采用第一性原理计算方法研究了Si掺杂对铁磁态Fe₂P相结构稳定性、磁矩、交换作用和电子结构的影响规律。研究发现,随着Si含量的增加,六方相 c/a 的值持续下降,正交晶格参数呈现差异性变化。掺杂Si两相的稳定性影响明显,所有体系的形成焓均为负值,在低浓度时,六方相与正交相能量相近,随着掺杂浓度增大,正交相逐渐变为更稳定的相。体系总磁矩随着掺杂浓度单调增加,不同Fe位点局域磁矩存在明显差异,尤其是在正交相中,磁矩分布范围显著展宽,不同晶位间的磁矩差异更为突出。从原子间距变化发现,Si掺杂可有效调控磁耦合强度,层内铁磁耦合在两种结构中均占主导地位。掺杂导致费米能级发生移动,并考虑自旋-轨道耦合时在特定高对称点处引发显著的能带劈裂。进一步分析表明,Si掺杂影响了Fe-P原子间的p-d轨道杂化,改变了d轨道态密度分布,并调节了两相中Fe-P共价键的强度。

关键词: Si掺杂; Fe₂P化合物; 磁性; 交换作用; 电子结构

中图分类号: O469 **文献标志码:** A

六方相Fe₂P化合物呈现单轴强磁晶各向异性,居里温度为 $T_c=214$ K,铁磁-顺磁相变伴随着晶体结构的变化(但空间群保持不变),因此呈现巨大的磁熵变,在固态磁制冷和无稀土永磁材料等领域具有很好的应用前景^[1-2]。该系列化合物的结构、磁性和相变可通过在Fe位点上掺杂Co、Mn、Ni和Mo等过渡金属元素或者在非金属晶位上掺杂Si、Ge、As和B等元素来调控^[3-5]。同时,其居里温度可由不同元素的掺杂连续调控至室温,因此,Fe₂P基化合物是理想的室温磁制冷材料。在Mn-(Fe_{1-x}Cr_x)P_{0.47}As_{0.53}合金体系中,随着Cr元素含量的增加,相变温度出现了显著变化,这一发现揭示了通过调控合金成分可以达到精准调控材料磁热性能的目的^[6]。

六方相Fe₂P化合物的磁化易轴位于六方结构的基面内,通过Co掺杂可以将易轴调至六方结构的 c 轴,再通过掺杂Si调控其居里温度,可制备出永磁性能良好的(FeCo)₂(PSi)化合物。该化合物磁能积为 $5\text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3[2]}$,高于铁氧体且接近MnAlC化合物^[7],因此(FeCo)₂(PSi)在无稀土廉价永磁材料领域具有良好的应用价值^[8-9]。六方相Fe₂P化合物在特定组分下与六方相有共存的正交相,其磁晶各向异性较小,会导致化合物的永磁性能降低。在(Fe_{1-x}Co_x)₂P系列中^[8], $x\leq 0.1$ 时化合物保持六方相, $x\geq 0.3$ 时为正交相。在六方相中,Fe被Co替代后晶胞体积的变化较小,而在正交相中,Co浓

^{*} 收稿日期:2026-01-23; 修回日期:2026-04-01

基金项目:内蒙古自然科学基金项目(11864030,2023LHMS01001);内蒙古科技计划项目(2025KYPT0173)

作者简介:扎西卓玛(2002—),女(藏族),青海同仁人,2023级硕士研究生。E-mail:20234013003@mails.imnu.edu.cn

通信作者:那日苏(1981—),男(蒙古族),内蒙古通辽人,教授,博士。主要从事凝聚态理论研究。E-mail:nars@imnu.edu.cn

度增加会使晶胞体积减小,所有合金都呈铁磁性,其转变温度高于Fe₂P。Fe₂P化合物中金属位掺杂Co和非金属位掺杂Si的含量足够大时均会导致六方相至正交相的转变。Bao等^[9]发现Fe_{1.93-x}Co₂P_{1-y}Si_y化合物进入混合相区域之前的最高Si含量可达 $y \approx 0.5$ 。在Si含量较高时,较低的Co掺杂量会引起结构相变。Delczeg-czirjak等^[10]采用第一性原理研究了Si掺杂Fe₂P的结构与磁性,当P位上的Si含量达到25 at%时,正交相能量低于六方相。Erdmann等^[11]采用密度泛函理论(Density functional theory, DFT)研究了Si和Co替代对Fe₂P化合物结构与磁性的影响。实验结果表明,当Si含量 $x=0.10 \sim 0.25$ 时,Fe₂P_{1-x}Si_x化合物从六方相转变为正交相;当 $x \approx 0.5$ 时,出现Fe₃Si相。理论计算揭示了元素的占位偏好:Si优先占据2c晶位(形成能增加),而Co优先占据3f晶位(形成能降低)。Si替代显著提升了材料的磁矩,Fe₂P_{0.5}Si_{0.5}的计算磁矩达到3.64 $\mu_B/\text{f.u.}$ 。相反,Co替代则降低了磁矩,在Fe_{2-y}Co_yP_{0.84}Si_{0.16}和Fe_{2-y}Co_yP_{0.59}Si_{0.41}中,磁矩分别降至2.30 $\mu_B/\text{f.u.}$ 和2.49 $\mu_B/\text{f.u.}$ 。目前,关于(FeCo)₂-(PSi)化合物的磁性和结构相变等宏观性质的解释比较清楚,但是其背后的电子结构机制还不清楚。尤其是Fe₂P化合物中存在混合磁性结构,即3f面内的铁磁耦合较弱,3g面内以及3f-3g面之间的铁磁耦合较强。Si掺入3f面后如何影响电子结构以及交换作用并不清楚^[12-13],尤其是正交相的磁性电子结构未见报道^[14]。为此,通过对比研究Fe₂P_{1-x}Si_x化合物六方相和正交相的磁性和电子结构随Si掺杂含量的变化,尝试解释Si含量增加过程中结构相变的原因以及对化合物磁性的影响。

1 计算模型与设置

1.1 计算模型

低温下Fe₂P化合物常见的相结构有六方相和正交相。六方相空间群为 $P\bar{6}2m$,其晶胞中有9个原子,分别为6个Fe原子和3个P原子。在这些原子中,Fe(Ⅰ)占据3f(0.257,0,0)晶位,Fe(Ⅱ)位于3g(0.591,0,0.5)晶位。P(Ⅰ)占据2c(0.333,0.667,0)晶位,P(Ⅱ)位于1b(0,0,0.5)晶位。Fe₂P化合物正交相的空间群为Imm2,其晶胞包含12个Fe原子和6个P原子。Fe原子分布在Fe(1)至Fe(6)这6个晶位上,P原子则占据P(1)至P(3)这3个不同位置,详见表1。Fe₂P化合物的相结构可通过Si掺杂调控,Si优先占据六方相的2c晶位,相应的正交相中的Si优先占据8e晶位。如图1所示,为了研究Si掺杂对Fe₂P化合物六方相和正交相的相对稳定性和磁性的影响,构建了 $2 \times 2 \times 1$ 六方相超胞结构,在2c晶位上掺杂了不同数量的Si原子,构建Fe₂P_{1-x}Si_x($x=0 \sim 0.16$)化合物模型。六方相Fe₂P_{1-x}Si_x包含36个原子,相应地构建了 $2 \times 1 \times 1$ 正交相超胞结构,在8e晶位上掺杂了不同数量的Si原子,构建Fe₂P_{1-x}Si_x($x=0 \sim 0.16$)化合物模型,包含36个原子。

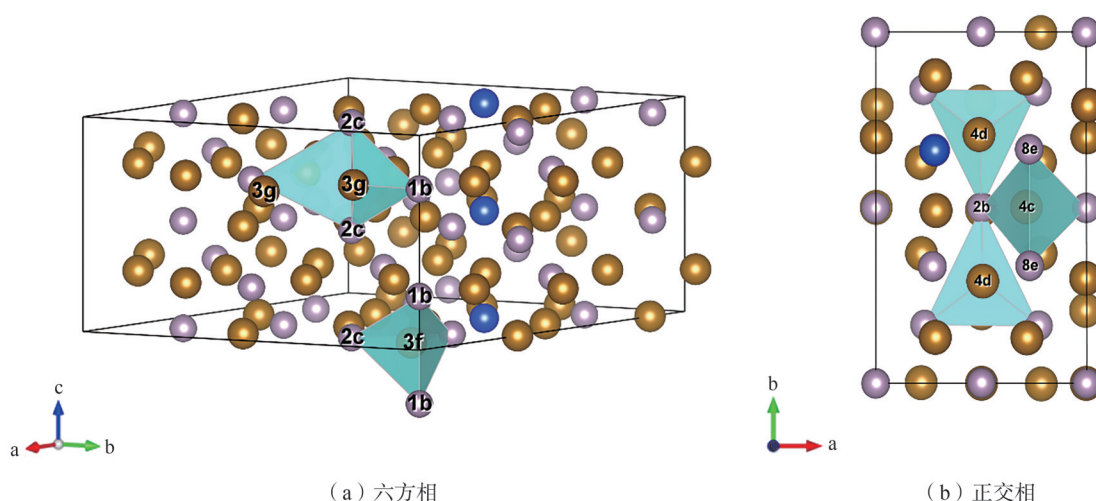


图1 Fe₂P_{1-x}Si_x化合物的晶体结构图

Fig. 1 Crystal structure diagrams of Fe₂P_{1-x}Si_x compounds

表1 Fe₂P化合物六方相和正交相各晶位之间的对应关系

Table 1 Correspondence of atomic sites of hexagonal phase and body centered orthorhombic phase of Fe₂P

六方相					正交相				
原子	晶位	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	原子	晶位	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Fe(Ⅰ)	3f	0.257	0	0	Fe(1)	8e	0.218	0.370	0.359
					Fe(2)	4c	0.217	0	0.252
Fe(Ⅱ)	3g	0.591	0	0.5	Fe(3)	4d	0	0.701	0.719
					Fe(4)	4d	0	0.208	0.146
					Fe(5)	2b	0	0.5	0.073
					Fe(6)	2a	0	0	0.615
P(Ⅰ)	2c	0.333	0.667	0	Si	8e	0.029	0.334	0.990
P(Ⅱ)	1b	0	0	0.5	P(2)	2b	0	0.5	0.548
					P(3)	2a	0	0	0.968

1.2 计算设置

采用基于DFT^[15-16]的投影缀加波(Projector augmented wave, PAW)方法^[17],利用VASP软件包^[18-19]进行几何优化计算。计算采用广义梯度近似(GGA)^[20]框架下的Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)交换关联泛函。为保证计算的收敛性,平面波基函数的截断能设为550 eV,电子自洽迭代的能量收敛阈值设为10⁻⁸ eV/atom,原子受力的收敛标准定为0.001 eV/Å。对于布里渊区积分,采用Monkhorst-Pack方案^[21]进行*k*点采样,其中六方晶体结构的*k*点网格取为10×10×25,正交相为15×15×17。对计算晶胞进行充分弛豫,确保获得稳定的晶体构型。考虑到Fe₂P系列化合物的铁磁性,采用自旋极化计算,通过kproj程序包^[22]对计算数据进行后处理。为更准确地分析材料的能带结构特征,采用fuits程序包^[22]进行能带反折叠计算。通过上述计算流程,获得了Fe₂P_{1-*x*}Si_{*x*}(*x*=0~0.16)化合物的结构参数与磁性、磁交换作用能和电子结构的变化。

2 结果与讨论

2.1 Fe₂P_{1-*x*}Si_{*x*}化合物的结构参数与磁性

表2中给出了不同Si含量下Fe₂P_{1-*x*}Si_{*x*}化合物的晶体结构、热力学性质与磁学特性。Fe₂P化合物六方相(hex)和正交相(orth)的基态能量差定义为 $\Delta E_{GS} = E_{\text{Fe}_2\text{P}_{1-x}\text{Si}_x}^{\text{hex}} - E_{\text{Fe}_2\text{P}_{1-x}\text{Si}_x}^{\text{orth}}$,形成焓的计算公式为 $\Delta H = E_{\text{Fe}_2\text{P}_{1-x}\text{Si}_x} - 2E_{\text{Fe}} - (1-x)E_{\text{P}} - xE_{\text{Si}}$,其中, $E_{\text{Fe}_2\text{P}_{1-x}\text{Si}_x}$ 为化合物的总能量, E_{Fe} 、 E_{P} 和 E_{Si} 分别为单质Fe、P和Si基态下的单原子能量。

从计算得到的基态能量可以看出,随着Si含量*x*增加至0.08,体系从六方相向正交相相变,并伴随显著的磁性变化。在六方相区域(*x*≤0.16),*a*轴由5.80 Å增大至5.85 Å,*c*轴由3.35 Å减小至3.30 Å,*c/a*从0.58降至0.56。磁矩随着Si含量增加而单调递增,从3.07 μ_B/f. u. (Fe₂P)增至3.26 μ_B/f. u. (Fe₂P_{0.84}Si_{0.16})^[23],增幅达6.2%。当转变为正交相后,晶体结构表现出强烈的各向异性:*a*轴膨胀至6.95 Å,*c*轴显著增大至10.18 Å,*c/a*在1.41~1.58范围内。正交相的磁矩值(3.02~3.15 μ_B/f. u.)整体低于六方相(3.07~3.26 μ_B/f. u.),但同样呈现出随着Si含量增加而升高的趋势。热力学分析表明所有体系的形成焓(Δ*H*)均为负值(-0.43~-0.52 eV),其中正交相Fe₂P表现出最佳热力学稳定性(Δ*H*=-0.52 eV)。从基态能量差看,Fe₂P的稳定相是正交相,六方相的基态能量差比正交相高30 meV,这与其他第一性原理计算结果一致^[10]。然而,实验结果显示低温下仍然是六方相稳定,一种可能的原因是较软的声子使得六方相在有限温度下稳定。Si掺杂可使六方相和正交相的能量接近,Si含量增大时正交相变得更加稳定。

表 2 Fe₂P_{1-x}Si_x(*x*=0~0.16)化合物的六方相和正交相的晶格常数、体积、形成焓、基态能量差随 Si 含量的变化
Table 2 Variation of lattice constant, volume, formation enthalpy, and ground state energy differences of the hexagonal and orthorhombic structures of Fe₂P_{1-x}Si_x (*x*=0~0.16) compounds with the Si content

参数	六方相			正交相		
	Fe ₂ P	Fe ₂ P _{0.92} Si _{0.08}	Fe ₂ P _{0.84} Si _{0.16}	Fe ₂ P	Fe ₂ P _{0.92} Si _{0.08}	Fe ₂ P _{0.84} Si _{0.16}
<i>a</i> /Å	5.80	5.82	5.85	6.53	6.95	6.43
<i>b</i> /Å	5.80	5.82	5.85	6.14	5.67	6.10
<i>c</i> /Å	3.35	3.33	3.30	10.36	9.81	10.18
<i>c/a</i>	0.58	0.57	0.56	1.46	1.41	1.58
<i>V</i> /Å ³	401.32	402.80	404.00	400.33	398.76	400.35
Δ <i>H</i> /eV	−0.48	−0.46	−0.43	−0.52	−0.46	−0.48
μ _{tot} /(μ _B /f. u.)	3.07	3.21	3.26	3.02	3.08	3.15
Δ <i>E</i> _{GS} /(meV/f. u.)	30.00	160.00	210.00	0.00	160.00	50.00

表 3 结果显示,六方相的两个 Fe 位点对 Si 替代的反应不同。Fe(Ⅱ)晶位的磁矩稳定保持在 2.24~2.26 μ_B/f. u. 之间,几乎不受 Si 含量变化的影响,表现出较高的磁稳定性。而 Fe(Ⅰ)位点对于 Si 替代非常敏感,随着 Si 含量从 0 增加到 0.16,其磁矩从 0.83 μ_B/f. u. 显著增长到 1.08 μ_B/f. u.,涨幅超过 30%。在正交相中,体系的磁性特征发生了明显变化。最显著的是磁矩分布范围的扩大:从六方相的 0.83~2.26 μ_B/f. u. 扩展到正交相的 0.90~2.51 μ_B/f. u.,分布范围增加了约 12.6%。具体来看,Fe(4)和 Fe(5)晶位具有最大的磁矩(2.21~2.51 μ_B/f. u.),Fe(1)~Fe(3)和 Fe(6)晶位的磁矩虽然相对较小(0.90~1.83 μ_B/f. u.)^[24],但都随着 Si 含量增加而增大。这种相变前后磁矩的改变,说明结构相变不仅改变了原子的几何排列,更重要的是通过改变晶体场的对称性和电子结构,使原本简并的能级发生劈裂,从而显著影响材料的磁各向异性^[25]和磁性^[26-27]。

表 3 Fe₂P_{1-x}Si_x(*x*=0~0.16)化合物的六方相和正交相的局域磁矩随 Si 含量的变化
Table 3 Variation of local magnetic moments of the hexagonal and orthorhombic phases of Fe₂P_{1-x}Si_x (*x*=0~0.16) compounds with the Si content

相结构	晶位	局域磁矩/(μ _B /f. u.)			相结构	晶位	局域磁矩/(μ _B /f. u.)		
		Fe ₂ P	Fe ₂ P _{0.92} Si _{0.08}	Fe ₂ P _{0.84} Si _{0.16}			Fe ₂ P	Fe ₂ P _{0.92} Si _{0.08}	Fe ₂ P _{0.84} Si _{0.16}
六方相	Fe(Ⅰ)	0.83	0.95	1.08	正交相	Fe(1)	1.21	1.31	1.35
						Fe(2)	0.90	0.91	0.97
	Fe(Ⅱ)	2.24	2.26	2.24		Fe(3)	1.72	1.79	1.83
						Fe(4)	2.21	2.28	2.32
						Fe(5)	2.31	2.24	2.51
						Fe(6)	1.02	1.14	1.17
	Si	0	−0.05	−0.05		Si	0	−0.06	−0.06
	P	−0.04	−0.05	−0.05		P	0.06	−0.06	−0.06
	P(Ⅱ)	−0.04	−0.06	−0.06		P(2)	−0.05	−0.05	−0.05
						P(3)	−0.05	−0.05	−0.07

2.2 Fe₂P_{1-x}Si_x化合物的交换作用能*J_{ij}*和原子间距随 Si 含量的变化

Fe₂P 化合物的 Fe(Ⅰ)和 Fe(Ⅱ)晶位的交换作用有 3 种类型:3f-3f、3g-3g 以及 3f-3g 相互作用^[22]。其中,3f-3f 和 3g-3g 交换作用可进一步区分为层内与层间相互作用:层间作用体现在*c*轴方向上不同层的原子间相互作用,而层内作用则发生在*a*轴或*b*轴方向的同一层原子间相互作用。计算

表明,Fe-P间的交换作用能显著弱于Fe-Fe直接作用,故重点分析Fe原子间的磁交换行为。将占据在3f晶位上的Fe原子标记为1、2、3,占据3g晶位的Fe原子标记为4、5、6。根据晶格对称性以及原子间距,Fe₂P化合物内的Fe原子间交换作用参数可以分为以下6类^[23]:

$$\begin{aligned} J_{11} &= J_{22} = J_{33} = J_{11}, J_{12} = J_{13} = J_{23} = J_{12}, J_{14} = J_{25} = J_{36} = J_{14}, \\ J_{15} &= J_{16} = J_{24} = J_{26} = J_{34} = J_{35} = J_{15}, \\ J_{44} &= J_{55} = J_{66} = J_{44}, J_{45} = J_{46} = J_{56} = J_{45} \end{aligned}$$

图2(a)展示了六方相中各类交换作用能随Si含量的变化情况。 J_{12} 和 J_{45} 分别表示同一晶面内3f与3g位置Fe原子之间的交换作用参数; J_{15} 与 J_{14} 分别为跨层3f-Fe(I)与3g-Fe(I)之间以及3f-Fe(II)与3g-Fe(II)之间的磁交换耦合参数; J_{11} 和 J_{44} 分别为3f-Fe和3g-Fe与其本层等效位置Fe原子之间的层间磁交换耦合。结果表明,体系中最强的交换作用是3g层内最近邻的Fe(II)原子间作用(J_{45}),随着Si含量从0增至0.16,其值提升约1.63 meV。与此同时,表4中3g-3g层内原子间距由2.90 Å增至2.94 Å(膨胀1.38%)。其次,3f-3g层间作用(J_{14} 、 J_{15})也有增强,增幅约为0.82 meV,与此对应的3f-3g层间距离由2.65 Å缩短至2.62 Å(收缩1.13%),原子间距缩短有效增强了层间的电子密度,进而强化了超交换作用。值得注意的是, J_{11} 与 J_{44} 等最近邻层内作用为负值,且3f-3f与3g-3g的层间作用普遍弱于其层内作用,说明层内铁磁耦合在稳定磁有序中占主导地位。

在正交相中原子间距的变化呈现更强的各向异性。如图2(b)所示,4c-4d间距由2.67 Å显著缩短至2.59 Å(收缩3.0%),8e-4c间距则呈非单调变化(2.58 Å→2.51 Å→2.65 Å)。与之相应, J_{12} (3f层内)与 J_{14} (3f-3g层间)分别增强约0.5 meV与0.3 meV,成为体系中作用最强的交换路径; J_{45} 与 J_{15} 也同步增强约0.41 meV。正交相中 J_{ij} 对键长变化响应更为敏感。与六方相类似, J_{44} 与 J_{11} 仍为负值,进一步验证层内铁磁耦合在两类结构中均占主导地位。

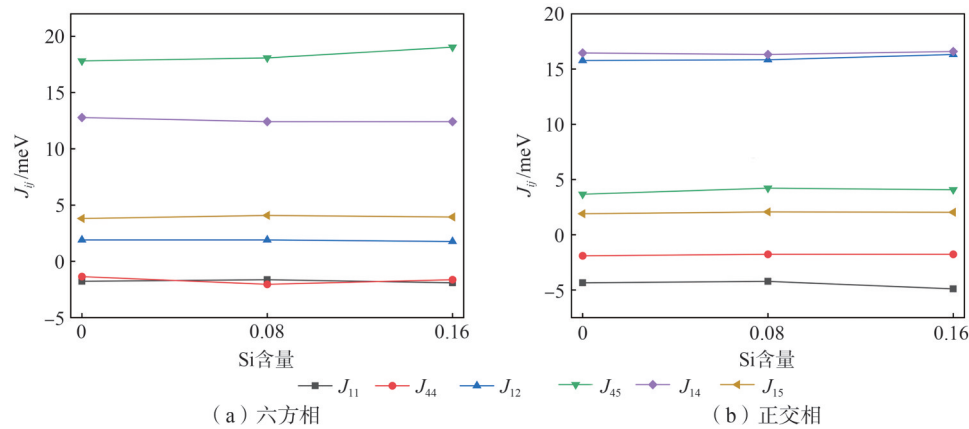


图2 $\text{Fe}_2\text{P}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x=0\sim0.16$) 化合物的交换作用能 J_{ij} 随 Si 含量的变化

Fig. 2 Variation of exchange interaction J_{ij} with Si content of $\text{Fe}_2\text{P}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x=0\sim0.16$) compounds

根据结构参数与交换作用能的变化趋势可知,Si替代通过双重机制调控体系磁性:一方面改变费米能级附近态密度(DOS),直接影响交换积分;另一方面通过调制原子间距,改变轨道重叠程度。基于上述获得的磁交换参数 J_{ij} ,可进一步构建海森堡模型哈密顿量 H ,其公式为 $H = -\sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$,其中 S_i 和 S_j 分别是格点 i 和 j 上的自旋算符,并结合蒙特卡罗模拟,对体系的居里温度(T_c)进行估算。这为从微观磁相互作用出发,预测Si掺杂对Fe₂P化合物磁热效应关键参数的影响提供了理论依据。

2.3 Fe₂P_{1-x}Si_x化合物的能带结构

图3(a)给出了六方相原胞能带结构,图3(b)和(c)是Si掺杂后的Fe₂P能带结构。由于掺杂浓度较低,Si掺杂化合物的能带形貌与原胞的整体特征保持一致,从这种现象中可以观察到引入掺杂所造成的特殊影响。通过计算发现,掺杂虽然破坏了材料的平移对称性,但其作为微扰因素并未引起能带结

构的根本性改变,而是引入了小带隙和局域能带等特征性变化。图 3 和图 4 给出了计算得到的不同掺杂浓度的反折叠能带图。从图 3(b)和(c)中可以清楚地看出,随着掺杂浓度的提高,Fe₂P 的能带整体特征保持不变。其中,蓝色实线表示未掺杂的 Fe₂P 费米能级,绿色虚线表示掺杂后费米能级移动到的位置。在六方相中,当 Si 浓度由 0.08 提高至 0.16 时,费米能级分别上移 0.24 eV 和 0.25 eV;同时,沿 Γ -H 路径在 0~0.5 eV 范围内的能带简并度增加。然而对于正交相,如图 4(b)和(a)所示,在 Si 浓度 $x=0.08$ 时,其费米能级与未掺杂的 Fe₂P 费米能级相比降低了 0.51 eV。而在图 3(c)中,当 Si 浓度 $x=0.16$ 时费米能级约上移 0.1 eV 左右。沿 Z-T 路径在 0~0.5 eV 范围内能带简并度增加, Γ -S 路径上同样范围内能级分裂。除简单的费米能级移动之外,反折叠能带结构还能清晰地看出考虑自旋-轨道耦合(SOC)时晶体能带结构的变化。如图 3(b)和(c)所示,没有考虑 SOC 时在 K 点(用圆圈标记)附近能带分裂,考虑 SOC 时在 Γ 点附近能带分裂,能级约上移 0.5 eV。对于正交结构,没有考虑 SOC 时在 R 点(用圆圈标记)附近引起能带分裂,考虑 SOC 时随着 Si 含量的增加,R 点附近能带简并,能级降低了约 0.94 eV。

表 4 Fe₂P_{1-x}Si_x($x=0\sim0.16$)化合物的六方相和正交相的原子间距随 Si 含量的变化
Table 4 Variation of interatomic distances with Si content in the hexagonal phase and body centered orthorhombic phase of Fe₂P_{1-x}Si_x ($x=0\sim0.16$) compounds

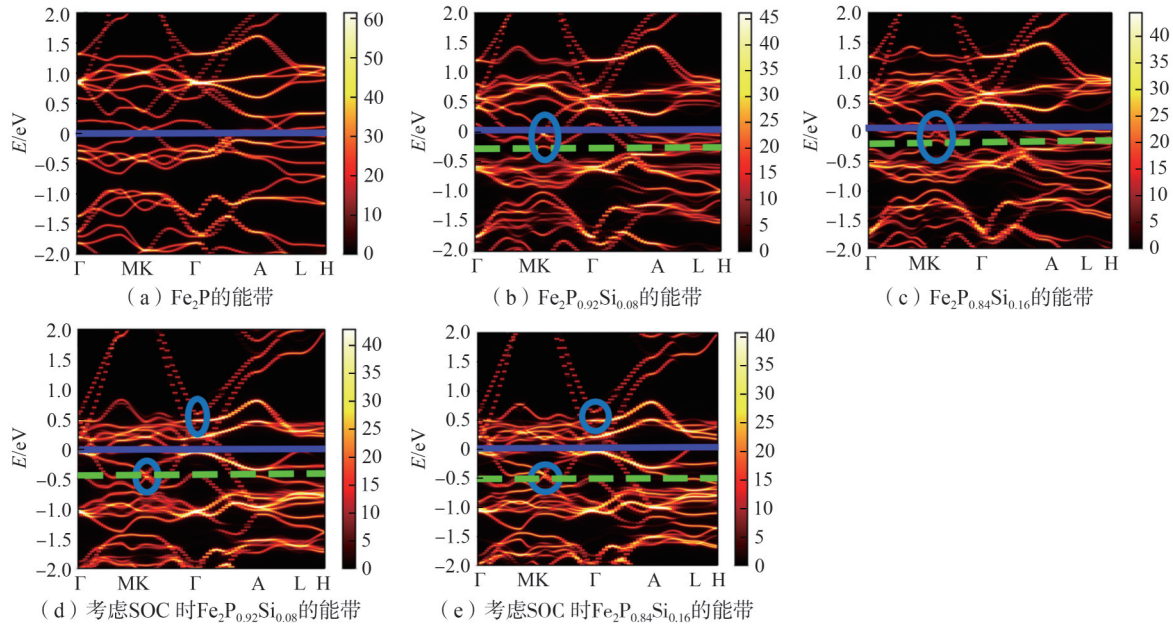
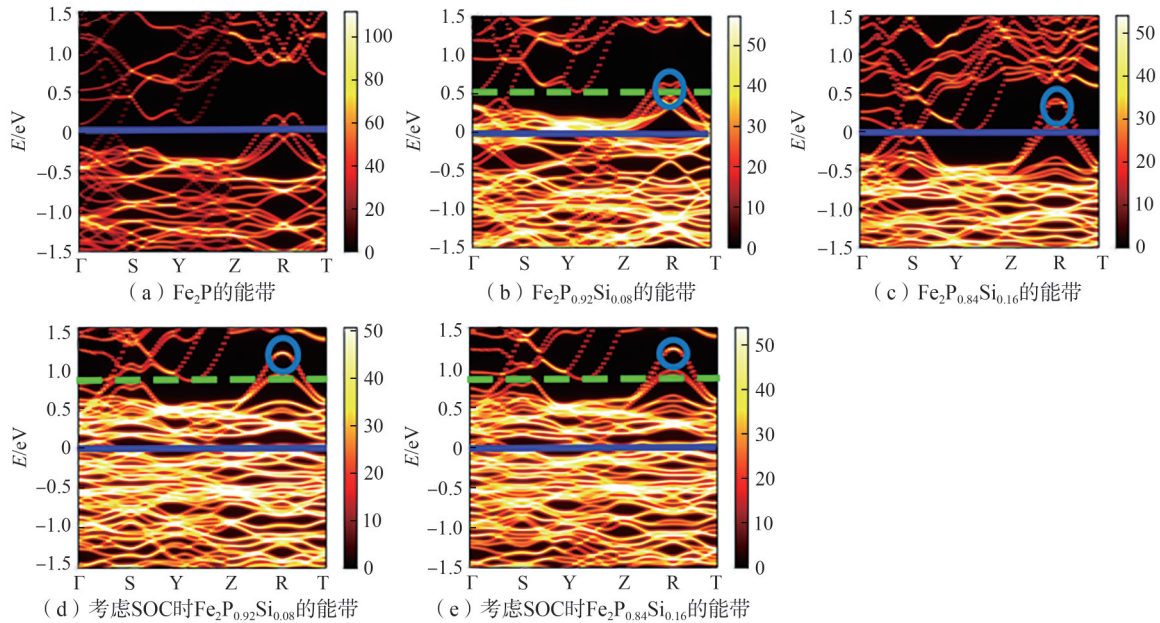
六方相				正交相			
间距/ $\text{\AA}$	Fe ₂ P	Fe ₂ P _{0.92} Si _{0.08}	Fe ₂ P _{0.84} Si _{0.16}	间距/ $\text{\AA}$	Fe ₂ P	Fe ₂ P _{0.92} Si _{0.08}	Fe ₂ P _{0.84} Si _{0.16}
3f-3f	2.52	2.53	2.55	8e-4c	2.58	2.51	2.65
3g-3g	2.90	2.92	2.94	4d-2b	3.04	2.97	2.95
				4d-2a	3.04	2.97	2.99
3f-3g	2.65	2.63	2.62	8e-4d	2.61	2.65	2.66
				8e-2a	2.67	2.64	2.60
				8e-2b	2.68	2.67	2.68
				4c-4d	2.67	2.65	2.59
				4c-2a	2.59	2.62	2.60
				4c-2b	2.59	2.62	2.67

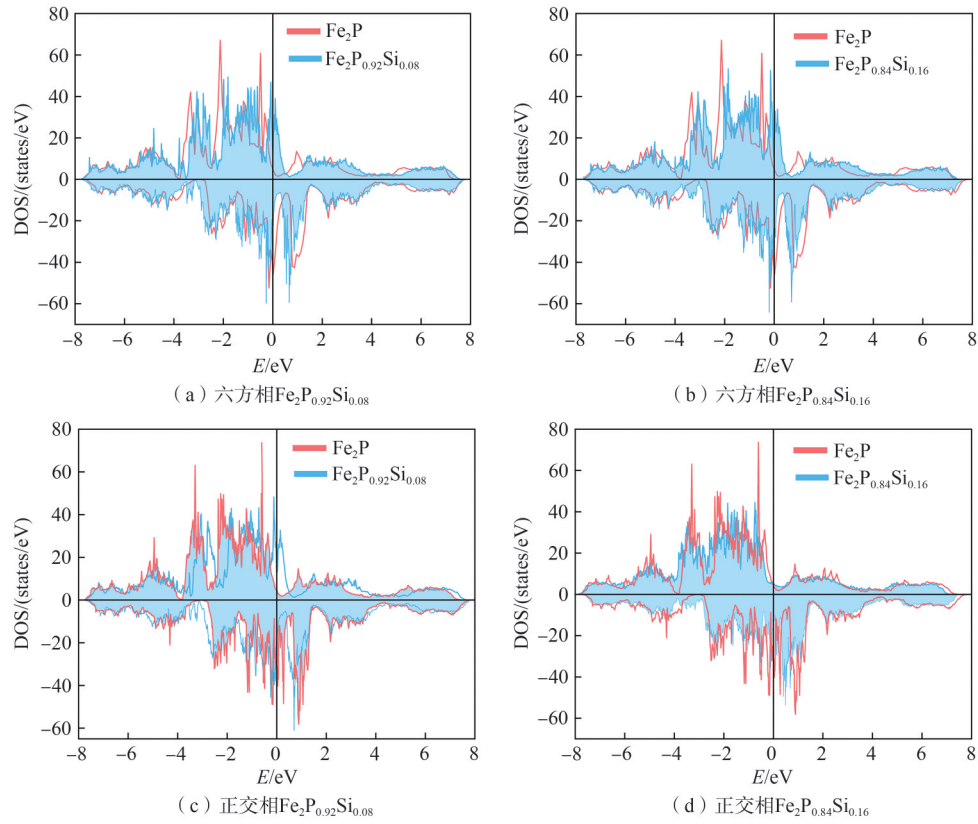
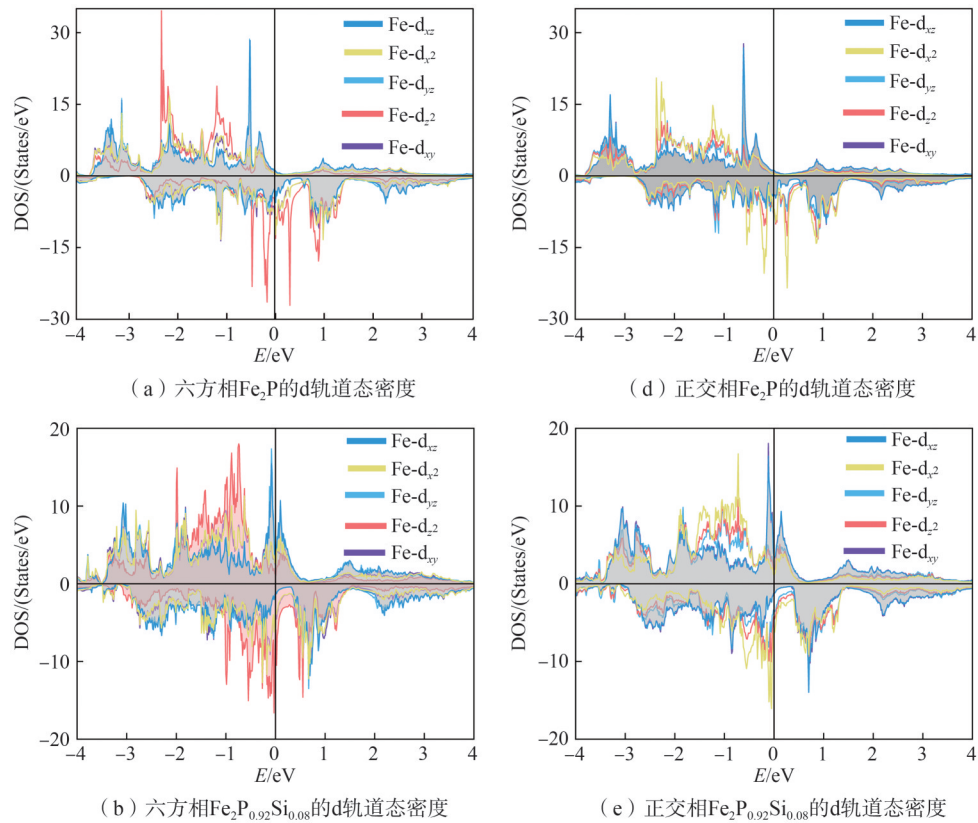
2.4 电子态密度分析

图 5 绘出了铁磁态正交相和六方相 Fe₂P_{1-x}Si_x($x=0\sim0.16$)化合物的电子态密度,图 5(a)和(c)是两种相的 Fe₂P_{0.92}Si_{0.08} 与原胞 Fe₂P 态密度的对比,图 5(b)与(d)对比了两种相的 Fe₂P_{0.84}Si_{0.16} 与原胞 Fe₂P 的态密度,其中正值和负值分别对应于上自旋与下自旋子带的电子态密度。如图 5(a)和(b)所示,Fe₂P_{0.92}Si_{0.08} 和 Fe₂P_{0.84}Si_{0.16} 两种化合物的态密度整体形态具有相似性,原因在于 Si 取代 P 原子时,价电子数量会相应减少。与 Fe₂P 相比,Si 掺杂使得费米能级向较低状态移动,从而引起费米面附近的 DOS 值增加,这是由于 Si 原子的电负性低于 P 原子,因此当 Si 原子取代 P 原子后,Fe 原子周围的电子密度升高,掺杂后削弱了原本的 Fe-P 之间的 p-d 轨道杂化强度。掺杂 Si 原子后,费米能级穿过下自旋子带的赝能隙位置升高,d 轨道电子态密度的下自旋态劈裂程度降低,未配对的电子数增加,这可能是导致 3f-Fe 磁矩增大的原因。掺杂后费米能级附近的态密度值均高于未掺杂体系,这意味着掺杂可能会降低体系的磁有序稳定性。

在图 6 的六方相中,随着 Si 含量的增加,Fe 原子 d 轨道因空间取向与杂化特性差异表现出不同的变化,其中 d_z 轨道变化最为显著。沿六方相晶格主轴 c 轴伸展的 d_z 轨道参与轴向 Fe-(P/Si) 共价键的形成,图 6(a)中最高峰值达 32 states·eV⁻¹,体现出较强的 p-d 杂化作用;d_{xz} 与 d_{yz} 简并、d_{xy} 与 d_{x²-y²} 简

并。随着 Si 含量增加,如图 6(c)所示,简并情况演变为 d_{xz} 与 d_{yz} 仍保持简并,但原本与 d_{xy} 简并的 d_x 转而与 d_z 简并。这种简并关系的演变源于 Si 掺杂对晶体场和成键环境的调制:随着 Si 含量增加,因 Si 电负性(1.90)低于 P(2.19)、原子半径(111 pm)略大于 P(109 pm),轴向 Fe-(P/Si)的 p-d 轨道重叠效率大幅下降,成键峰最高峰值降至 $19 \text{ states} \cdot \text{eV}^{-1}$,降幅达 40.6%,同时峰位向低能方向移动,峰的半高宽明显增宽(电子离域性显著增强)。此外, d_{xy} 的变化也较为显著,其峰值随着 Si 增加进一步下降,且峰宽增幅仅次于 d_z ;而 d_x 随着 Si 含量增加,分裂间距增大,峰值下降更明显,反映出晶体场非均匀性增强以及电子向低能级子轨道转移。六方相 Fe 原子 d 轨道总态密度随着 Si 掺杂呈下降趋势,其中 d_z 在费米能级附近态密度的贡献下降最显著。

图3 六方相 $\text{Fe}_2\text{P}_{1-x}\text{Si}_x$ 的能带Fig. 3 Electronic energy bands of the hexagonal phase of $\text{Fe}_2\text{P}_{1-x}\text{Si}_x$ 图4 正交相 $\text{Fe}_2\text{P}_{1-x}\text{Si}_x$ 的能带Fig. 4 Energy bands of the orthorhombic phase of $\text{Fe}_2\text{P}_{1-x}\text{Si}_x$

图 5 $\text{Fe}_2\text{P}_{1-x}\text{Si}_x$ 化合物的电子态密度随 Si 含量的变化Fig. 5 Electronic density variation of states of $\text{Fe}_2\text{P}_{1-x}\text{Si}_x$ compounds with different Si concentrations

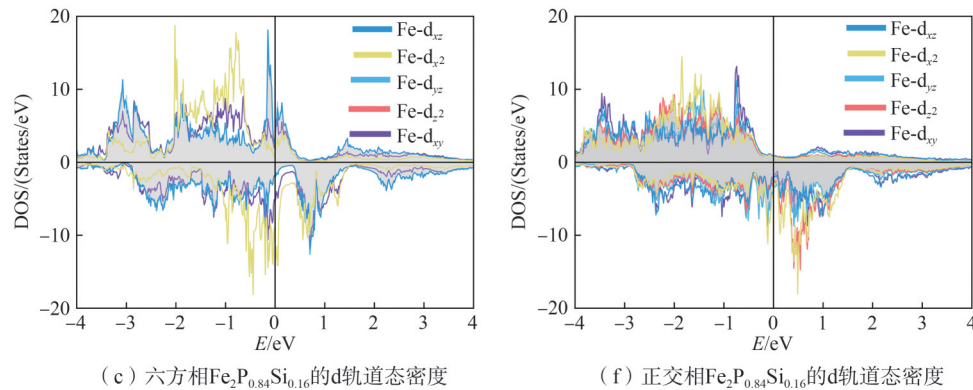


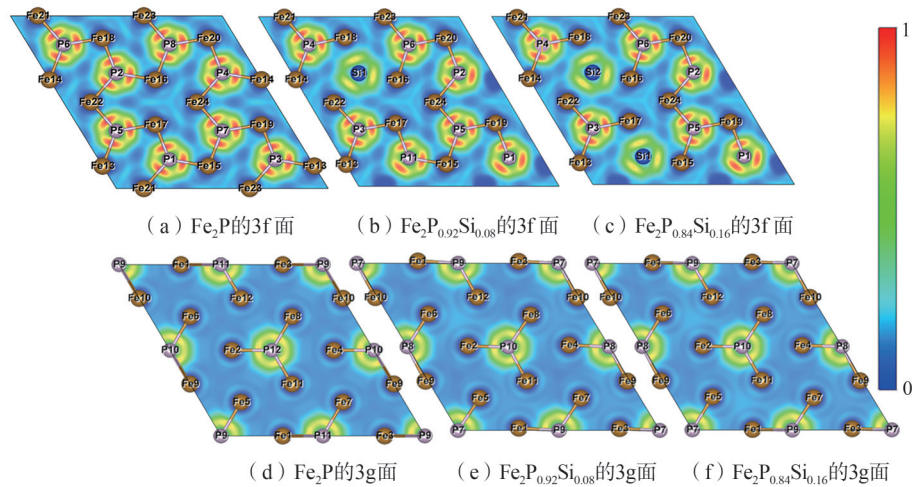
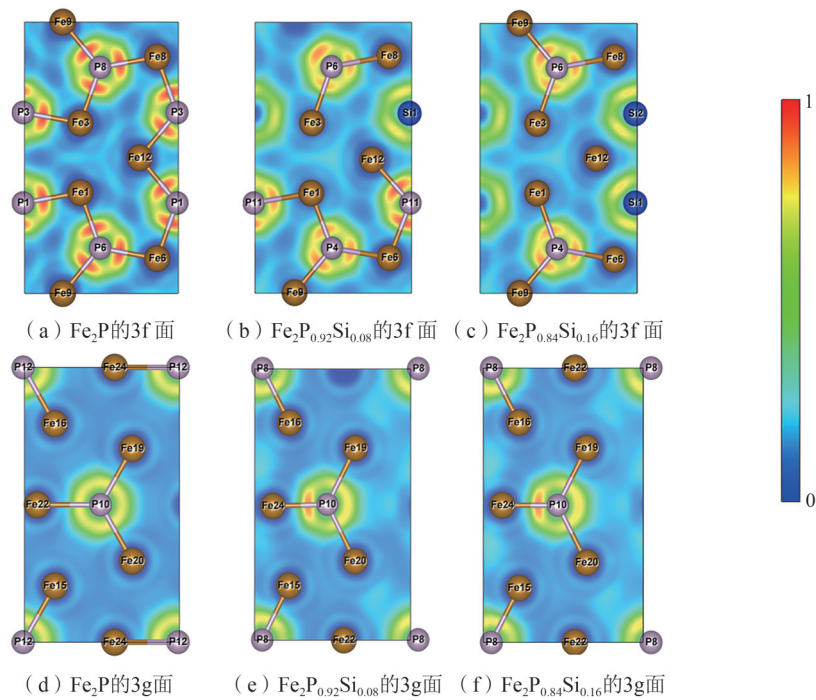
图6 $\text{Fe}_2\text{P}_{1-x}\text{Si}_x$ 化合物的d轨道电子态密度随Si含量的变化

Fig. 6 Density variation of states of d-orbital electrons with Si content in $\text{Fe}_2\text{P}_{1-x}\text{Si}_x$ compounds

在正交相中,随着Si含量增加,d轨道整体呈现的变化与六方相不同,图6(d)和(e)显示 d_{xz} 与 d_{xy} 呈简并状态, d_{xz} 与 d_{yz} 也保持简并。随着Si含量增加,正交相中变化最显著的是 d_{xz} 轨道,其峰值从图6(d)的 $29 \text{ states} \cdot \text{eV}^{-1}$ 降至图6(f)的 $14 \text{ states} \cdot \text{eV}^{-1}$,降幅为51.7%,且持续向低能方向移动,在图6(f)中已明显远离费米能级。由于 d_{xz} 与 d_{xy} 始终保持简并,轨道的态密度变化完全一致,因此其看似巨大的变化幅度实则是 d_{xz} 轨道剧变的直接镜像。 d_{xz} 轨道的剧烈响应源于其在正交相中的特殊角色,正交相的晶体结构使其轴向环境与六方相不同, d_{xz} 轨道很可能参与了某些对成分变化极为敏感的特定方向的强共价键合,Si的掺入严重干扰了这些键合,导致p-d重叠效率急剧下降。相比之下,其他轨道(如 d_{yz})虽也受影响,但因正交相轴向环境不同于六方相,其峰值下降幅度小于六方相中的 d_{yz} ,且未与 d_{xz} 简并,因此变化幅度较小。这一对比深刻揭示了简并轨道会作为一个整体响应外部扰动,而简并关系的演变则是轨道能量重新分布的直接体现。

2.5 电子局域函数

为了进一步确定 $\text{Fe}_2\text{P}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x=0\sim 0.16$)化合物的原子间成键特性,下面讨论电子局域函数(Electron localization function, ELF)。理论上讲,完全局域的体系对应的ELF值为1,离域的体系对应的ELF值为0,均匀电子气对应的ELF值为0.5。 $\text{Fe}_2\text{P}_{1-x}\text{Si}_x$ 化合物的电子局域函数随着Si含量的变化结果如图7和8所示,在3f面上可以看到P原子周围的ELF值在0.9~1.0范围内,Fe原子附近的ELF值在0~0.2范围内,Si原子附近的ELF值约为0.8。电子局域在Fe-P、Fe-Si键上,说明3f面内Fe和P、Si之间主要形成共价键,Fe-P共价键比Fe-Si共价键更强,所以Si含量较小时磁矩也较小。3g面上P原子周围的ELF值在0.7~0.8左右,相对于3f面局域性较弱。在六方相中,随着Si含量的增加,3g-Fe与3f-Fe之间的成键变化并不显著。可以看到,3f面内的Fe-P类共价键较强;当Si含量增加形成较强的共价键时,自旋简并状态的能量更低,局域原子磁矩较小,反之则磁矩较大。在(001)方向的3g平面内,原本间距较近的Fe-P原子间距变大,导致轨道杂化减弱,占据轨道发生改变,类共价键相对变弱。3g面的Fe原子随着Si含量的升高失去更多的电子,而P原子得到的电子量增加,使得Fe-P之间的电子密度增加,从而增强了Fe-P共价键。与此同时,3f面的Fe原子表现出电子转移量的减少,Si原子得到的电子量相应增加,而P原子获得的电子量会随着Si含量的增加而减少。正交相中,随着Si含量的增加,3g-Fe与3f-Fe之间的键合变化很明显,在(100)方向上的3g平面内,Fe-P原子间距变小,导致轨道杂化增强,占据轨道发生改变, P_{10} 周围的Fe-P间的类共价键变强,与相变前的六方结构(图7的3g面)上的 P_{10} 周围的Fe-P相比,类共价键变强,具有较低的能量。3f面上则会产生相反的效果,随着原子间距增大, P_4 附近的Fe-P共价键变弱,与相变前(图7的3f面)相比,自旋简并状态的能量变高。

图7 $\text{Fe}_2\text{P}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x=0\sim 0.16$) 化合物(001)方向的六方相ELF随Si含量的变化Fig. 7 Variation of the ELF in the (001) direction of the hexagonal phase of $\text{Fe}_2\text{P}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x=0\sim 0.16$) compounds with Si content图8 $\text{Fe}_2\text{P}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x=0\sim 0.16$) 化合物(100)方向的正交相ELF随Si含量的变化Fig. 8 Variation of the ELF in the (100) direction of the orthorhombic phase of $\text{Fe}_2\text{P}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x=0\sim 0.16$) compounds with Si content

3 结论

采用密度泛函理论研究了Si掺杂对 Fe_2P 化合物的六方相和正交相结构与磁性的影响规律,研究发现,随着Si掺杂浓度增加, Fe_2P 化合物的六方相呈现 a 轴膨胀、 c 轴压缩的变化趋势, c/a 的值持续降低;正交相则表现出更强的结构各向异性,3个晶轴呈现差异化演变。Si掺杂可显著调控两相结构之间的相对稳定性,热力学分析结果显示所有掺杂体系的形成焓均为负值,其中正交相 $\text{Fe}_2\text{P}_{0.84}\text{Si}_{0.16}$ 体系具有最佳热力学稳定性($\Delta H=-0.52\text{ eV}$),随着Si含量的增加,正交相逐渐变为更稳定的相。Si掺杂有效增强了体系的磁性,六方相磁矩从 $3.07\text{ }\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ 单调增加至 $3.26\text{ }\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$,增幅达 6.2% ,正

交相磁矩同样呈现上升趋势。局域磁矩分析揭示了不同Fe位点对掺杂响应存在显著差异。通过掺杂Si改变原子间距,显著影响了磁耦合强度,层内铁磁耦合在两种结构中均占主导地位。进一步分析了电子结构的变化,随着Si含量的增加,体系的费米能级发生明显移动,考虑自旋轨道耦合时,在布里渊区特定高对称点处引发了显著的能带劈裂。Si掺杂削弱了Fe-P原子间的p-d轨道杂化作用,导致d轨道态密度峰值显著降低,其中六方相的 d_{xz} 轨道和正交相的 d_{yz} 轨道态密度下降最为明显。Si掺杂显著影响了 Fe_2P 化合物的化学键合特性,随着掺杂浓度的增加,两相中3f和3g晶面的Fe-P共价键强度也发生了明显的变化。

参考文献:

- [1] TEGUS O, BRUECK E, BUSCHOW K H J, et al. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications[J]. *Nature*, 2002, 415(6868): 150-152.
- [2] YIBOLE H, BAO L L, XU J Y, et al. $(\text{Fe}, \text{Co})_2(\text{P}, \text{Si})$ rare-earth free permanent magnets: From macroscopic single crystals to submicron-sized particles[J]. *Acta Materialia*, 2021, 221: 117388.
- [3] JERNBERG P, YOUSIF A A, HÄGGSTRÖM Y, et al. A mssbauer study of $\text{Fe}_2\text{P}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x \leq 0.35$) [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1984, 53(3): 90108.
- [4] CATALANO A, ARNOTT R J. Magnetic and crystallographic properties of the system $\text{Fe}_2\text{P}_{1-x}\text{As}_x$ [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1973, 7(3): 262-268.
- [5] CHANDRA R, BJARMAN S, ERICSSON T, et al. Mössbauer and X-ray study of $\text{Fe}_2\text{P}_{1-x}\text{B}_x$ compounds ($x < 0.15$) [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1980, 34: 90440.
- [6] TEGUS O, BRÜCK E, LI X W, et al. Tuning of the magneto-caloric effects in $\text{MnFe}(\text{P}, \text{As})$ by substitution of elements [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, 272-276: 2389-2390.
- [7] OHTANI T, KATO N, KOJIMA S, et al. Magnetic properties of Mn-Al-C permanent magnet alloys [J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1977, 13(5): 1328-1330.
- [8] KUMAR S, KRISHNAMURTHY A, SRIVASTAVA B K, et al. Influence of Co doping on structural and magnetic properties of Fe_2P [J]. *Solid State Phenomena*, 2011, 171(6): 93-106.
- [9] BAO L L, YIBOLE H, XU J Y, et al. Crystal structures and magnetic properties of $\text{Fe}_{1.93-x}\text{Co}_x\text{P}_{1-y}\text{Si}_y$ compounds [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 903: 163770.
- [10] DELCZEG-CZIRJAK E K, DELCZEG L, PUNKKINEN M P J, et al. *Ab initio* study of structural and magnetic properties of Si-doped Fe_2P [J]. *Physical Review B*, 2010, 82: 085103.
- [11] ERDMANN S, SÖZEN H L. Theoretical and experimental investigations on Fe_2P -type magnets: Effects of Si and Co substitution on physical and magnetic properties [J]. *Physical Review Materials*, 2024, 8(9): 094401.
- [12] LI G J, LI W, VITOS L, et al. Kinetic arrest induced antiferromagnetic order in hexagonal $\text{FeMnP}_{0.75}\text{Si}_{0.25}$ alloy [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(26): 4905270.
- [13] MIAO X F, MITSUI Y, DUGULAN A I, et al. Kinetic-arrest-induced phase coexistence and metastability in $(\text{Mn}, \text{Fe})_2(\text{P}, \text{Si})$ [J]. *Physical Review B*, 2016, 94(9): 094426.
- [14] 马爽, 乌仁图雅, 武晓霞, 等. $\text{FeMnP}_{0.67}\text{Ga}_{0.33}$ 化合物相稳定性的第一性原理研究 [J]. *内蒙古大学学报(自然科学版)*, 2020, 51(4): 365-375.
- [15] RAJAGOPAL A K, CALLAWAY J. Inhomogeneous electron gas [J]. *Physical Review B*, 1973, 7(5): 1912.
- [16] KOHN W, SHAM L. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. *Physical Review B*, 1965, 140: A1133.
- [17] BLCHL P E. Projector augmented-wave method [J]. *Physical Review B*, 1995, 50(24): 17953.
- [18] KRESSE G, HAFNER J. *Ab initio* Hellmann-Feynman molecular dynamics for liquid metals [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1993, 156-158: 956-960.
- [19] KRESSE G G, FURTHMÜLLER J J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. *Physical Review B*, 1996, 54: 11169.

- [20] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M, et al. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1996, 77: 3865.
- [21] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. Physical Review B, 1976, 13(12): 5188.
- [22] CHEN J, WEINERT M, CHEN M, et al. KPROJ: A program for unfolding electronic and phononic bands[J]. Computer Physics Communications, 2025, 312: 109614.
- [23] DELCZEG-CZIRJAKE K, GERCSI Z, BERGQVIST L, et al. Magnetic exchange interactions in B, Si and As doped Fe₂P from first-principles theory[J]. Physical Review B, 2012, 85(22): 224435.
- [24] SURILEMU Z, BAO L L, YIBOLE H, et al. Structure, phase transitions and hard magnetic properties of ternary Fe_{1.93}(P_{1-x}Si_x) compounds with $x \leq 0.5$ [J]. Acta Materialia, 2025, 291: 120991.
- [25] ERDMANN S. Ab initio investigation on the magnetic moments, magnetocrystalline anisotropy and curie temperature of Fe₂P-based magnets[J]. Magnetism, 2025, 5(2): 5020014.
- [26] 王欢, 武晓霞, 乌仁图雅, 等. Fe₂P化合物磁弹性耦合相变过程中的声子演化行为[J]. 内蒙古师范大学学报(自然科学汉文版), 2023, 52(3): 231-236.
- [27] 卢珊珊, 王欢, 武晓霞, 等. Fe_{1.33}Mn_{0.67}P_{0.67}Si_{0.33}化合物在磁弹性耦合相变过程中的磁矩演变[J]. 内蒙古大学学报(自然科学版), 2024, 55(6): 612-620.

(责任编辑 赵国军)

Effects of Si Doping on Ground State Structure, Magnetism and Electronic Structure of Fe₂P Compounds

Zhaxizhuoma¹, LU Shanshan¹, WU Xiaoxia^{1,2}, BAI Narsu^{1,2}

(1. College of Physics and Electronic Information, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China;

2. Inner Mongolia Key Laboratory of Applied Condensed Matter Physics, Hohhot 010022, China)

Abstract: Using the first-principles calculations, the effects of Si doping on the phase stability, magnetic moments, exchange interactions, and electronic structure of ferromagnetic Fe₂P are investigated. The results show that with increasing Si doping concentration, the c/a ratio of the hexagonal phase continuously decreases, while the lattice parameters of the orthorhombic phase exhibit differential variations. Doping significantly modulates the relative stability of the two phases, with all systems exhibiting negative formation enthalpies. At low doping concentrations, the hexagonal and orthorhombic phases have similar energies; as the doping concentration increases, the orthorhombic phase gradually becomes more stable. The total magnetic moment of the system increases monotonically with doping concentration, and the local magnetic moments at different Fe sites show significant variations. Particularly in the orthorhombic phase, the distribution of magnetic moments is notably broadened, and the differences between magnetic moments at distinct crystallographic sites become more pronounced. Analysis of interatomic distances reveals that Si doping effectively regulates the strength of magnetic coupling, with intralayer ferromagnetic coupling dominating in both structural types. Doping also shifts the Fermi level, and when spin-orbit coupling is considered, a significant band splitting occurs at specific high-symmetry points in the Brillouin zone. Further analysis indicates that Si doping influences the p-d orbital hybridization between Fe and P atoms, alters the density of states distribution of d orbitals, and modulates the strength of Fe-P covalent bonds in both phases.

Key words: Si doping; Fe₂P compound; magnetism; exchange interaction; electronic structure