

# 掺杂 Bi 促进 L<sub>10</sub>-FePt 有序转变的第一性原理研究

刘传值<sup>1</sup>, 赵东<sup>1</sup>, 王群首<sup>1</sup>, 郑健<sup>1</sup>, 孟祥颖<sup>2</sup>, 徐民<sup>1</sup>, 裴文利<sup>1</sup>

(1. 东北大学材料科学与工程学院, 辽宁沈阳 110819)

(2. 东北大学理学院, 辽宁沈阳 110819)

**摘要:** 掺杂第三元素是促进 FePt 有序相变和降低有序转变温度的重要方法, 元素 Bi 可大幅度降低有序转变温度, 在低温下直接合成出高有序的 FePt 纳米粒子, 但 Bi 促进 FePt 有序的机理和有序转变中的作用仍然是一个挑战。本工作针对该问题, 基于第一性原理密度泛函理论研究了 Bi 元素对 FePt 的晶格常数、形成能、差分电荷密度、饱和磁化强度和有序转变温度的影响。结果表明 Bi 原子取代 Fe 原子比取代 Pt 原子的替位形成能更低, Bi 原子更容易取代 Fe 原子。Bi 原子取代近邻位的替位形成能要比远邻位的替位形成能更低, Bi 原子倾向于在 FePt 晶格内聚集。Fe 原子是 FePt 体系磁性的主要来源, Bi 原子在 Pt 格位对 FePt 的电子结构和磁性影响很小。掺杂 Bi 元素后 FePt 的有序转变温度明显降低, 双格位取代时 FePt 体系的有序转变温度最低为 623.32 K, 掺杂位置比掺杂浓度对有序转变温度的影响更大。空位机制在有序转变中起主导作用, Bi 元素降低了 FePt 的空位形成能, 提高体系中 Fe 原子和 Pt 原子的空位浓度并促进 Fe 原子和 Pt 原子的扩散和迁移, 从而促进 FePt 有序相变。

**关键词:** L<sub>10</sub>-FePt; SQS; 形成能; 有序转变温度

中图分类号: TG146.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)10-3699-08

面心四方相 (L<sub>10</sub>) 结构的 FePt 纳米粒子具有较大的磁晶各向异性, 生物相容性好, 催化活性高的特点, 在高密度磁记录、永磁器件、催化和生物医学中具有广阔的应用前景<sup>[1-5]</sup>。湿化学方法合成的 FePt 纳米粒子通常是无序的面心立方结构 (fcc), 磁晶各向异性较弱, 需要 550 °C 以上的高温退火才能完成无序-有序转变, 获得 L<sub>10</sub> 结构的 FePt 有序相。但较高的退火温度会导致 FePt 纳米粒子团聚和烧结, 并且 FePt 纳米粒子的表面活性也会被破坏, 这严重影响 L<sub>10</sub>-FePt 纳米粒子的性能。因此, 如何获得粒径均匀、细小的高有序 FePt 纳米粒子已成为研究热点。为了防止 FePt 纳米粒子的过度生长, 研究人员采用隔离介质退火, 如 NaCl<sup>[6]</sup>、MgO<sup>[7]</sup>等。虽然隔离退火的方法可以在一定程度上阻止 FePt 纳米粒子的生长, 但仍存在一定程度的团聚和烧结现象, 而且纳米粒子表面处的隔离介质难以去除, 高温也会破坏纳米粒子的形貌均匀性和表面活性, 所以效果受到限制。最近, 研究人员提出了第三元素掺杂的方法, 如 Ag、Pb、Cu 和 Bi, 成功地降低了 FePt 的有序转变温度<sup>[8-11]</sup>。该方法的优点是反应温度较低, 可以保留纳米粒子的胶体行为和表面性质。

第一性原理方法在微观尺度下对材料性质进行预测是目前解释实验结果和揭示实验机理的重要手段。Zunger 等人<sup>[11]</sup>提出特殊准随机结构 (SQS) 方法使构建无序合金模型更加方便, 促进了人们对无序合金体系的研究。Jia 等人<sup>[12,13]</sup>通过第一性原理方法, 计算了 FePt 合金的有序结构和无序结构的形成能, 将 SQS 方法应用于计算 FePt 有序转变温度的工作中, 并在此基础上研究了 Ag 元素掺杂对 FePt 有序转变的影响, 发现 Ag 元素可以降低有序转变温度, 这对第三元素掺杂 FePt 的第一性原理计算有着重要意义。Bi 元素具有低表面能和低固溶度的特点, 过去的实验工作表明 Bi 元素可以在低温下促进 FePt 纳米粒子有序相变, 获得超高的有序结构和优良的磁性, 极具潜在应用价值。最近研究人员采用一步液相化学法成功合成了 L<sub>10</sub> 高有序 FePt 纳米结构, 该方法无需进行退火处理, 合成温度在 360 °C 左右, 矫顽力最大值达到 1209.92 kA/m<sup>[14]</sup>。然而, 关于 Bi 元素掺杂 FePt 的促进有序相变机理的研究鲜有报道, Bi 元素在 FePt 有序转变中的作用尚不清楚, Bi 元素促进 L<sub>10</sub> 结构的形成机制仍不明晰。

本工作利用 SQS 方法生成无序 FePt 模型, 采用

收稿日期: 2021-10-27

基金项目: 国家自然科学基金 (52071070, 51871045); 中央高校基本科研业务费专项资金 (N2017003, N2102004)

作者简介: 刘传值, 男, 1996 年生, 硕士生, 东北大学材料科学与工程学院, 辽宁沈阳 110819, E-mail: 642935614@qq.com

第一性原理方法计算了 Bi 元素掺杂对 L1<sub>0</sub>-FePt 有序转变的影响。研究了掺杂 Bi 原子对 L1<sub>0</sub>-FePt 的晶格参数、形成能、电荷密度、饱和磁化强度和有序转变温度的影响，希望能明晰 Bi 元素促进 FePt 有序转变机制，为揭示第三元素掺杂促进 FePt 有序转变机理提供理论指导。

### 1 计算方法

本工作所有的计算均是使用维也纳大学开发的 Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) 软件包完成的<sup>[15,16]</sup>，计算采用平面波 (PAW) 基组，广义梯度近似方法描述交换关联泛函<sup>[17]</sup>，Perdew-Burke-Ernzerhoff (PBE) 赝势描述价电子与芯电子。价电子选择：Fe: 3d<sup>7</sup>4s<sup>1</sup>、Pt: 5d<sup>9</sup>6s<sup>1</sup>、Bi: 6s<sup>2</sup>6p<sup>3</sup> 为价态，其余内层电子作为芯电子，平面波截断动能选取 450 eV。采用  $\Gamma$ -centered 方法对布里渊区进行取样，FePt 有序结构采用 9×9×9 的 K 点网格密度，FePt 无序结构采用 7×7×7 K 点网格密度。采用共轭梯度法对所有结构的形状、体积和原子位置进行完全驰豫。当迭代计算过程中 2 个电子步的能量差小于 1.0×10<sup>-6</sup> eV 达到能量收敛标准，有序结构和无序结构的原子间受力标准分别为 0.1 和 0.2 eV/nm。

L1<sub>0</sub>-FePt 是由等原子比的 Fe 原子和 Pt 原子平面沿 c 轴交替排列组成的。采用 32 个原子的 2×2×2 超晶胞模型计算了 L1<sub>0</sub> 的结构，关于超胞的大小已得到充

分验证。采用合金理论自动化工具箱 (ATAT)<sup>[18-20]</sup> 中的 gensqs 和 mcsqs 代码生成了 FePt 二元合金的无序模型。二元和三元的关联函数与理想随机结构的关联函数值完全匹配，如图 1 是 Bi 原子取代 Fe 原子与 Pt 原子的计算模型。

表 1 列出了用 Bi 原子的掺杂原子坐标，其中 Bi 原子替换 Pt 原子采用的是中心层为 Pt 原子的模型，其余采用中心层为 Fe 原子的模型。

在材料科学中，点缺陷对固体的物理和化学行为起着重要的作用。迄今为止，固体材料中点缺陷的形成机理一直是研究的热点。固体材料中通常存在空位缺陷和替代缺陷 (杂质缺陷)。为了衡量材料中这 2 种缺陷形成难易程度，分别计算了 FePt 的空位形成能 (VFEs) 和替位形成能 (SFEs)。

空位形成能是用来描述形成点缺陷所需要的能量，计算公式如下<sup>[21,22]</sup>

$$E_v^f = E_{N-1} - E_N + \mu_x \tag{1}$$

其中， $E_{N-1}$  和  $E_N$  是含有空位体系和完美体系的能量， $\mu_x$  是空位处原子的化学式。

替位形成能是第三元素替代主相中元素所需要的能量，是用来描述第三元素掺杂的难易程度，计算方式如下：

$$E_{def} = E_{doped} + E_{pure} + \mu_{lose} - \mu_x \tag{2}$$

其中， $E_{doped}$  和  $E_{pure}$  分别是掺杂后和掺杂前 FePt 体

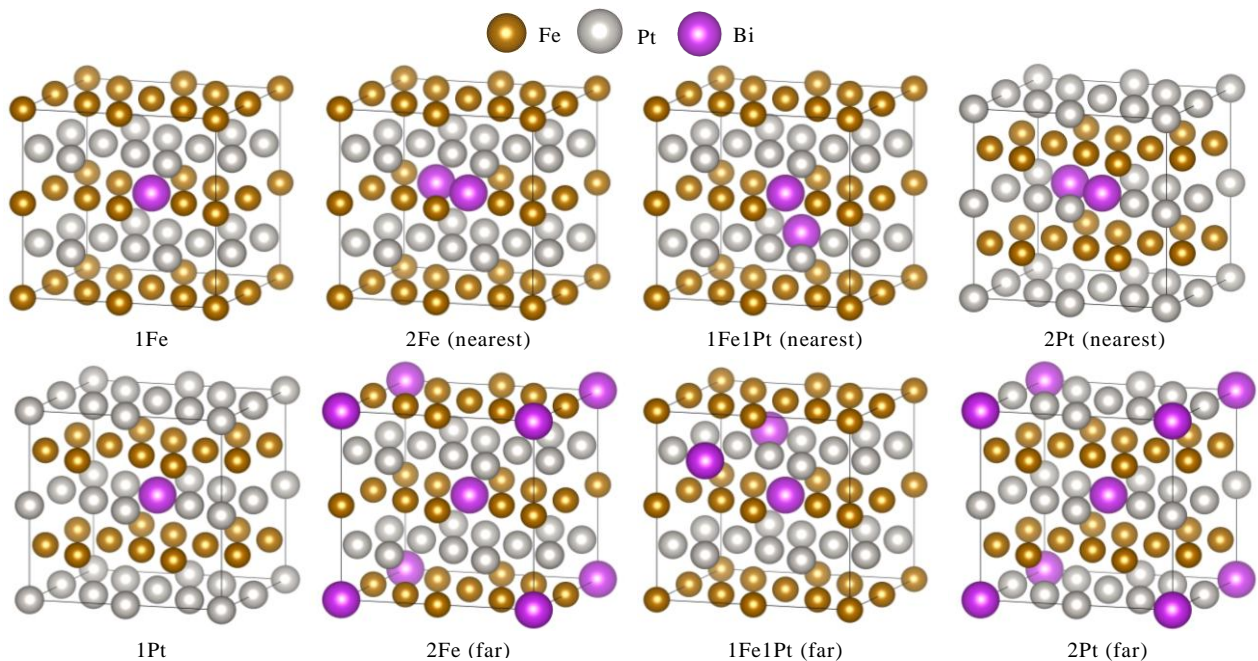


图 1 FePtBi 计算模型

Fig.1 Calculation model of FePtBi

表 1 Bi 替位原子坐标

Table 1 Bi substituted atom coordinates

Lattice vector	Concentration of Bi, $x_{\text{Bi}}/\text{at}\%$	Substituted atom	Atom coordinate	
$a_1=[2,0,0]a$ $b_1=[0,2,0]b$ $c_1=[0,0,2]c$	3.125	1Fe	(0.5,0.5,0.5)	
	3.125	1Pt	(0.5,0.5,0.5)	
	6.25	2Fe (nearest)	(0.25,0.25,0.5)	(0.5,0.5,0.5)
	6.25	2Fe (far)	(0,0,0)	(0.5,0.5,0.5)
	6.25	1Fe1Pt (nearest)	(0.25,0.5,0.25)	(0.5,0.5,0.5)
	6.25	1Fe1Pt (far)	(0.5,0.5,0.5)	(0.25,0,0.75)
	6.25	2Pt (nearest)	(0.25,0.5,0.25)	(0.5,0.75,0.25)
	6.25	2Pt (far)	(0.25,0.5,0.25)	(0.75,0,0.75)

系的能量,  $\mu_{\text{lose}}$  是被替换原子的化学式,  $\mu_x$  是掺杂原子的化学式, 这里所有的化学式  $\mu_i$  指的是稳定块体中单个原子的能量。

差分电荷密度是研究电子结构的重要手段之一, 可以直观得到 2 个片段相互作用后的电子流向, 探究化学键的本质, 差分电荷的定义如下:

$$\rho_{\Delta} = \rho_{\text{FePt}} - \rho_{\text{Fe}} - \rho_{\text{Pt}} \quad (3)$$

其中,  $\rho_{\text{Fe}}$ 、 $\rho_{\text{Pt}}$  分别是 Fe 和 Pt 片段的电荷密度,  $\rho_{\text{FePt}}$  是 FePt 的电荷密度。

接下来计算了 FePt 的饱和磁化强度, 定义如下<sup>[23]</sup>:

$$M_s = \frac{m}{V} \quad (4)$$

其中,  $m$  是体系总磁矩, 它的单位是玻尔磁子  $\mu_B$ ,  $V$  是体系的晶胞体积。  $\mu_B$  的计算方法如下:

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m_e} \quad (5)$$

其中,  $e$  是电子的电荷量,  $h$  是普朗克常数,  $m_e$  是电子的质量。

SQS 是一种随机无序结构模型, 专门设计用于小的周期结构。可以利用第一性原理密度泛函理论 (DFT) 计算无序纳米复合材料的生成焓等重要物理量。利用以下公式可以粗略估计 FePt 有序转变温度<sup>[18]</sup>:

$$T_c \approx \frac{E_{\text{form}}^{\text{SQS}} - E_{\text{form}}^{\text{L1}_0}}{\Delta S_{\text{ideal}}} \quad (6)$$

其中,  $E_{\text{form}}^{\text{SQS}}$  和  $E_{\text{form}}^{\text{L1}_0}$  分别是无序结构和有序结构的形成能, 理想位型熵  $\Delta S_{\text{ideal}}$  定义如下:

$$\Delta S_{\text{ideal}} = -R \sum x_m \ln x_m \quad (7)$$

其中,  $R$  是理想气体常数,  $x_m$  是各个组分的浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构和稳定性

Bi 掺杂 L1<sub>0</sub>-FePt 结构优化后的晶格常数列于表 2 中, 其中  $a$ 、 $b$ 、 $c$  分别为晶格常数,  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  为晶面夹角,  $V$  和  $\Delta V/V$  分别是晶胞体积和晶胞畸变。其中未掺杂 Bi 的 L1<sub>0</sub>-FePt 晶格常数  $a=0.386$  nm,  $c=0.376$  nm,  $c/a=0.97$ , 与实验值和理论计算值相符合 ( $a=0.386$  nm,  $c=0.372$  nm,  $c/a=0.96$ ;  $a=0.387$  nm,  $c=0.377$  nm,  $c/a=0.97$ )<sup>[24]</sup>, 这说明该计算参数和计算模型的选择是合理的。从表 2 中可以看出掺杂前后晶格常数的对比, 晶格常数与实验值的误差基本在 1% 左右, 计算结果与实验值符合得很好。Bi 替换 Fe 位的晶格畸变大于替换 Pt 位的晶格畸变, 这是因为 Bi 原子与 Fe 原子之间的原子半径差值要大于 Bi 原子

表 2 掺杂 Bi 对 FePt 晶格常数的影响

Table 2 Influence of doping Bi on FePt lattice parameters

Substituted atom	$a/\times 10^{-1}$ nm	$b/\times 10^{-1}$ nm	$c/\times 10^{-1}$ nm	$c/a$	$V/\times 10^{-3}$ nm <sup>3</sup>	$\Delta V/V, \%$	$\alpha/(\circ)$	$\beta/(\circ)$	$\gamma/(\circ)$
Pure	3.86	3.86	3.76	0.97	451.00	0.64	90.00	90.00	90.00
1Fe	3.89	3.89	3.81	0.98	462.00	2.07	90.00	90.00	90.00
1Pt	3.89	3.89	3.81	0.98	457.29	3.13	90.00	90.00	90.00
2Fe (nearest)	3.92	3.92	3.85	0.97	476.00	6.25	90.00	89.83	90.00
2Fe (far)	3.92	3.92	3.86	0.98	474.94	6.01	90.00	90.00	90.00
1Fe1Pt (nearest)	3.87	3.87	3.76	0.97	467.00	4.25	90.00	90.00	90.00
1Fe1Pt (far)	3.91	3.90	3.86	0.99	471.50	5.24	90.00	89.50	90.00
2Pt (nearest)	3.89	3.89	3.84	0.99	465.09	3.81	90.00	90.00	89.62
2Pt (far)	3.88	3.88	3.86	0.99	466.98	4.23	90.00	90.00	90.00

与 Pt 原子之间的原子半径差值，从而引起较大的晶格畸变。从 Bi 原子的取代位置来看，近邻位置和远邻位置对晶格畸变的影响几乎相一致，两处位置的晶格畸变差值在 1% 左右，因此掺杂位置对晶格畸变的影响要小于原子半径差值对晶格畸变造成的影响。

掺杂 Bi 原子的替位形成能 ( $E_{def}$ ) 如图 2 所示。Bi 原子替换 Fe 原子的替位形成能比替换 Pt 原子的替位形成能更低，进一步说明 Bi 原子更容易取代 Fe 原子，这与表 2 中掺杂 Bi 对 FePt 晶胞畸变中得到的结论相一致。当 Bi 原子掺杂浓度为 6.25% 时，近邻 Fe 位的替位形成能更低，这说明 Bi 原子更容易取代相近邻的 Fe 原子。在实际的 FePt 晶体中，Bi 原子容易在晶格内团聚。随着掺杂浓度提高可以看出替位形成能越来越高，掺杂变得越来越困难。

通过差分电荷密度可以探究电子流向和化学键本质<sup>[25]</sup>，图 3 显示了未掺杂 Bi 原子 ( $Fe_{16}Pt_{16}$ )、Bi 原子取代 Pt 原子 ( $Fe_{16}BiPt_{15}$ ) 和 Bi 原子取代 Fe 原子 ( $Fe_{15}BiPt_{16}$ ) 的差分电荷密度图。由图 3a 可以看出完美晶体 FePt 中(001)面 Fe 原子层的电荷分布，图 3b 是完美晶体 FePt (010)面的差分电荷密度图，大量的电荷流向 Fe 原子与 Pt 原子之间，Fe 原子与 Pt 原子存在强烈的相互作用。图 3e 和 3f 分别是 Bi 原子替换 Fe 原子的(001)和(010)面的差分电荷密度图，可

以看出 Bi 原子取代 Fe 原子电荷分布情况。掺杂 Bi 原子之后周围的 Fe 原子向外移动，由于 Bi 原子半径远大于 Fe 原子半径，Bi 原子使 FePt 晶格发生膨胀，产生晶格畸变。Bi 原子和 Fe 原子之间的电荷聚集较少，替换 Fe 原子所需的能量也越少，这是 Bi 原子更容易替代 Fe 原子的原因。由图 3c 和 3d 可以看出完美晶体中的 Pt 原子层和(010)面的电荷分布，图 3g 和 3h 分别是 Bi 替换 Pt 的(001)和(010)面的差分电荷密度图。通过对比可以看出 Bi 原子取代 Pt 原子后电荷流向 Bi 原子和 Pt 原子之间，电荷的大量转移

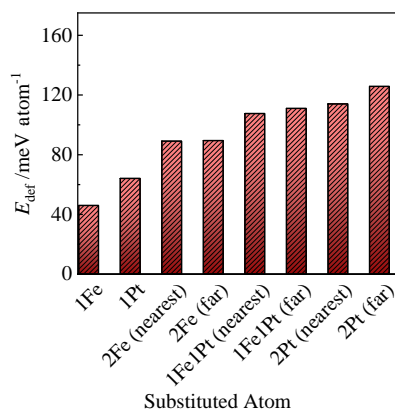


图 2 掺杂 Bi 的替位形成能

Fig.2 Substitution formation energy ( $E_{def}$ ) of doped Bi

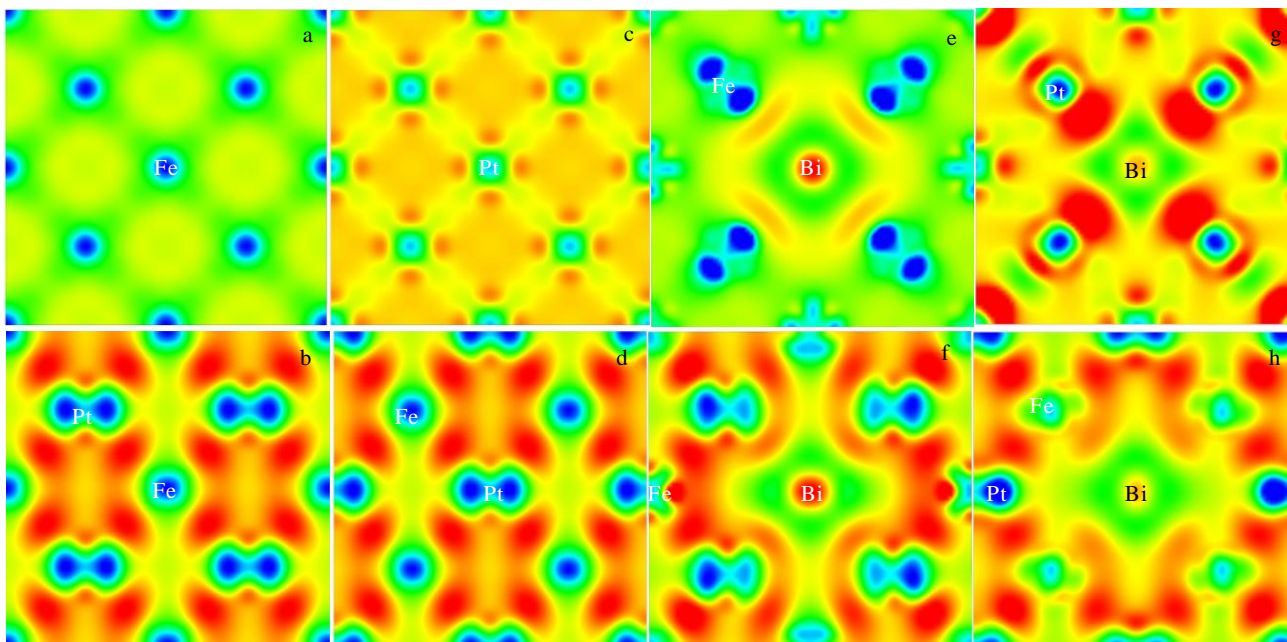


图 3 掺杂 Bi 对 FePt 差分电荷密度的影响

Fig.3 Influence of doping Bi on differential charge density of FePt: (a)  $Fe_{16}Pt_{16}$  (001) Fe layer, (b)  $Fe_{16}Pt_{16}$  (010) Fe layer, (c)  $Fe_{16}Pt_{16}$  (001) Pt layer, (d)  $Fe_{16}Pt_{16}$  (010) Pt layer, (e)  $Fe_{15}BiPt_{16}$  (001) Fe layer, (f)  $Fe_{15}BiPt_{16}$  (010) Fe layer, (g)  $Fe_{16}BiPt_{15}$  (001) Pt layer, and (h)  $Fe_{16}BiPt_{15}$  (010) Pt layer as the center

消耗更多的能量使 Bi 原子替换 Pt 原子变得困难，因此 Pt 位的替位形成能要更高，这与图 2 中替位形成能的结果相符。

2.2 磁性质

通过计算得到 L1<sub>0</sub>-FePt 和掺杂 Bi 之后体系的饱和磁化强度 ( $M_s$ ) 如表 3 所示。其中 L1<sub>0</sub>-FePt 的饱和磁化强度为 1091.03 kA/m，与实验值 ( $1125 \pm 60$ ,

$1100 \pm 50$  kA/m) 相符合<sup>[26]</sup>。掺杂 Bi 原子的 FePt 纳米复合材料的磁学性能与纯 FePt 纳米复合材料的磁学性能进行了比较，发现 Bi 原子替换 Fe 原子的饱和磁化强度和磁矩更低，Fe 原子是 FePt 中磁性的主要来源。通过图 2 发现当 Bi 原子的掺杂浓度为 6.25% 时，Bi 原子倾向于在 FePt 晶格内聚集。此时 Bi 原子取代近邻双格位的 Fe 原子，导致体系的饱和磁化强

表 3 掺杂 Bi 对 FePt 饱和磁化强度的影响

Table 3 Influence of doping Bi on the saturation magnetization  $M_s$  of FePt

Substituted atom	$m/\mu_B$	$V/\times 10^{-3} \text{ nm}^3$	$M_s/\text{kA m}^{-1}$
Pure	52.73	448.00	1091.03
1Fe	49.88	461.70	1001.58
1Pt	51.94	457.29	1053.23
2Fe (nearest)	46.25	476.01	900.77
2Fe (far)	46.32	474.94	904.17
1Fe1Pt (nearest)	48.57	466.55	965.14
1Fe1Pt (far)	48.75	471.50	958.55
2Pt (nearest)	51.01	465.09	1016.81
2Pt (far)	50.74	466.98	1007.33

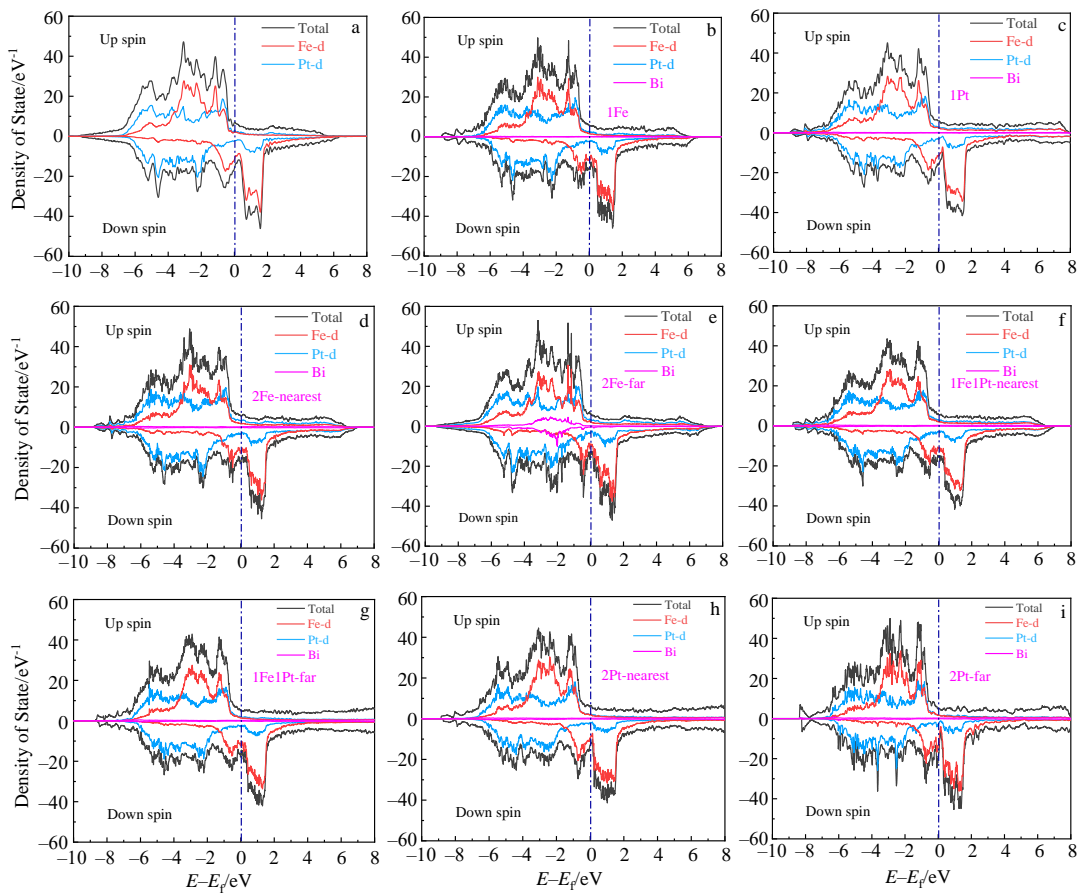


图 4 掺杂 Bi 对 FePt 电子态密度的影响

Fig.4 Influence of doping Bi on density of state of FePt: (a) undoped, (b) 1Fe, (c) 1Pt, (d) 2Fe-nearest, (e) 2Fe-far, (f) 1Fe1Pt-nearest, (g) 1Fe1Pt-far, (h) 2Pt-nearest, and (i) 2Pt-far

度降低至 900.77 kA/m, 这是因为 Bi 原子是非磁性原子而 Fe 原子是磁性原子, Bi 原子取代 Fe 原子后使整个体系产生磁损耗, 因此 Bi 取代 Fe 的饱和磁化强度要比取代 Pt 的饱和磁化强度更低。如图 4a 是掺杂前 FePt 的电子态密度图, FePt 的总态密度主要是由 Fe-3d 轨道和 Pt-5d 轨道的贡献, 而磁化强度可以定义为自旋向上的电子态和自旋向下电子态之间的积分差异, 在费米能级以上 Fe-3d 轨道对积分差异的贡献最大。Fe 原子中处于高极化态的 3d 电子轨道和 Pt 原子中 5d 电子轨道的电子态密度峰位重合产生强烈的杂化作用, 晶体场对称性和自旋轨道耦合作用决定了 FePt 具有超高的磁晶各向异性性能( $K_u \approx 7 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ )<sup>[27]</sup>。图 4b 和 4c 分别是 Bi 取代 Fe 格位和 Pt 格位的态密度图, 图 4b 在费米能级以上的 Fe-3d 轨道的峰宽变窄, 这是 Bi 原子取代 Fe 原子造成体系 Fe 损, 使体系的磁矩降低。通过图 4d~4i 对比可知, 随着掺杂浓度提高, Bi 原子在取代 Fe 原子时 Fe-3d 轨道的峰宽变窄更加明显, 磁矩逐渐降低。通过对比图 4c 和图 4a 发现, 当 Bi 原子掺杂在 Pt 格位时对 FePt 的总电子态密度几乎没有贡献, 因此 Bi 原子取代 Pt 原子对 FePt 的磁性几乎没有影响。

### 2.3 有序转变温度

图 5 显示了掺杂前和掺杂后 FePt 的有序转变温度( $T_0$ ), L1<sub>0</sub>-FePt 的有序转变温度为 1600.09 K 与理论计算值 1650 K<sup>[12]</sup>和实验值 1573 K<sup>[28]</sup>相符合。掺杂 Bi 原子之后 FePt 的有序转变温度显著降低, 其中有序转变温度最低为 623.32 K。当 Bi 掺杂浓度为 3.125% 时, Bi 原子替换 Fe 原子和 Pt 原子的有序转变温度分别为 1028.55 和 1098.04 K, Bi 原子取代 Fe 原子的有序转变温度更低, 在该浓度下的有序转变温度平均值为 1063.30 K。当 Bi 掺杂浓度为 6.25% 时, 体系的平均有序转变温度为 950.23 K, Bi 原子掺杂浓度从 3.125% 提高到 6.25% 时, 有序转变温度从 1063.30 K 降低到 950.23 K, 有序转变温度降低了 113.07 K, 有序转变温度随着掺杂浓度的升高而降低。近邻位的转变温度平均值为 835.78 K, 远邻位的有序转变温度平均值为 1064.68 K, Bi 原子取代近

邻位的有序转变温度比远邻位低 228.90 K。由此可见掺杂位置比掺杂浓度对有序转变温度的影响更大, Bi 原子取代近邻位对降低有序转变温度的效应更明显。

当密堆积无序合金发生有序转变时, 空位机制在原子迁移中起主导作用。FePt 的有序化强烈依赖于空位机制主导的 Fe 原子和 Pt 原子的迁移和重排<sup>[29]</sup>, 提高空位浓度已经被证实是促进 FePt 有序转变的重要方法<sup>[30]</sup>。如表 4 所示是掺杂 Bi 对 Fe 空位 Pt 空位形成能的影响, 未掺杂 Bi 原子 FePt 中 Fe 原子的空位形成能为 48.0 meV/atom, Pt 原子的空位形成能为 72.4 meV/atom, 和 Shu<sup>[23]</sup>计算的结果符合得很好 (Fe 空位形成能 45.3 meV/atom, Pt 空位形成能 70.3 meV/atom)。当 Bi 原子掺杂在近邻 Fe 位置时, Fe 空位形成能从 48.0 meV/atom 降低到 23.5 meV/atom, Pt 空位形成能从 72.4 meV/atom 降低到 39.8 meV/atom。当 Bi 原子掺杂到 FePt 晶格内部时, 可以促进 Fe 空位和 Pt 空位的形成, 提高 FePt 的空位浓度。空位的存在有助于 Fe 原子和 Pt 原子扩散和重排至低能量的有序相。Bi 原子具有低表面能和低固溶度的特点, 更容易偏析到 FePt 的表面, 进一步在 FePt 晶格内部留下大量的空位, 提高有序转变动力, 从而降低 FePt 有序转变温度<sup>[31]</sup>。

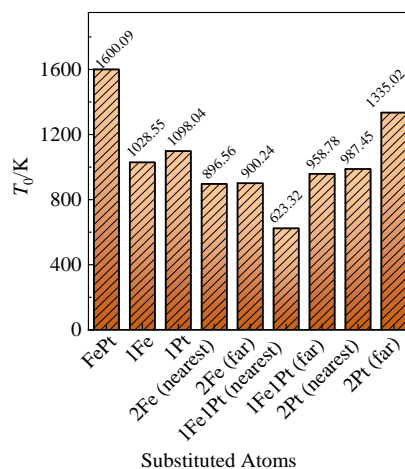


图 5 掺杂 Bi 对 FePt 有序转变温度的影响

Fig.5 Influence of doping Bi on the order transition temperature ( $T_0$ ) of FePt

表 4 掺杂 Bi 对 FePt 空位形成能的影响

Table 4 Influence of doping Bi on vacancy formation energy of FePt

Substituted atom	1Fe	1Pt	2Fe (nearest)	2Fe (far)	1Fe1Pt (nearest)	1Fe1Pt (far)	2Pt (nearest)	2Pt (far)
vac-Pt/meV atom <sup>-1</sup>	60.72	96.22	39.78	54.44	30.56	54.69	81.44	72.91
vac-Fe/meV atom <sup>-1</sup>	26.39	27.76	23.45	26.08	28.11	23.95	37.58	27.36

### 3 结 论

1) Bi 原子取代 Fe 原子的替位形成能比取代 Pt 原子的替位形成能更低, 并且 Bi 原子取代 Pt 原子电荷密度变化比取代 Fe 原子的电荷密度变化更大, 因此 Bi 掺杂倾向于占据 L1<sub>0</sub>-FePt 中 Fe 位, 双格位取代的情况下 Bi 原子更容易占据近邻位, 随着掺杂浓度的提高掺杂变得越来越困难。

2) Bi 原子替换 Fe 原子的饱和磁化强度和磁矩更低, Fe 原子是 FePt 中磁性的主要来源, Bi 原子掺杂在 Pt 格位对 FePt 的饱和磁化强度没有太大影响。

3) L1<sub>0</sub>-FePt 的有序转变温度 1600 K, 当 Bi 掺杂浓度为 3.125% 时, FePt 的有序转变温度最低为 1028.55 K, Bi 原子占据 Fe 格位比 Pt 格位的有序转变温度更低。当 Bi 原子浓度达到最大掺杂浓度 6.25% 时, 有序转变温度最低为 623.32 K, 近邻位的有序转变温度要比远邻位更低, 有序转变温度随着掺杂浓度的提高而降低。主要原因是 Bi 元素降低了 FePt 的空位形成能, 提高 FePt 的空位浓度, 空位促进了原子的扩散和重排, 空位机制是有序转变的关键。因此, 第三元素 Bi 掺杂到 FePt 是降低有序转变温度的有效途径, 其结果与已报道的实验结果相一致。

#### 参考文献 References

- [1] Don Ho, Sun Xiaolian, Sun Shouheng. *Accounts of Chemical Research*[J], 2011, 44(10): 875
- [2] Tae Y Y, Ji M Y, Arun K S *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2020, 142(33): 14 190
- [3] Guo S J, Sun S H. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2012, 134(5): 2492
- [4] Kim J, Lee Y, Sun S H. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2010, 132(14): 4996
- [5] Xie Jin, Xu Chenjie, Xu Zhichuan *et al. Chemistry of Materials*[J], 2006, 18(23): 5401
- [6] Lei Wenjuan, Xu Junjie, Yu Yongsheng *et al. Nano Letters*[J], 2018, 18(12): 7839
- [7] Kim J M, Rong C B, Liu J P *et al. Advanced Materials*[J], 2009, 21(8): 906
- [8] Crisan A D, Vasiliu F, Mercioniu I *et al. Philosophical Magazine*[J], 2014, 94(2): 174
- [9] Pei Wenli, Zhao Dong, Wu Chun *et al. ACS Applied Nano Materials*[J], 2020, 3(2): 1098
- [10] Yu Y S, Mukherjee P, Tian Y *et al. Nanoscale*[J], 2014, 6(20): 12 050
- [11] Zunger A, Wei S H, Ferreira L G *et al Physical Review Letters*[J], 1990, 65(3): 353
- [12] Jia Yongfei, Shu Xiaolin, Xie Yong *et al. Chinese Physics B*[J], 2014, 23(7): 584
- [13] Shu Xiaolin, Cheng Qiang, Chen Ziyu *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2006, 16(3): 2034
- [14] Abel F M, Tzitzios V, Devlin E *et al. ACS Applied Nano Materials*[J], 2019, 2(5): 3146
- [15] Kresse G, Furthmüller J. *Physical Review B*[J], 1996, 54(16): 11 169
- [16] Kresse G, Hafner J. *Phys Rev B Condens Matter*[J], 1993, 47(1): 558
- [17] Blöchl P E. *Phys Rev B Condens Matter*[J], 1994, 50(24): 17 953
- [18] Jiang C, Wolverton C, Sofo J *et al. Physical Review B* [J], 2004, 69(21): 214 202
- [19] Su Zhenxing(苏振兴), Wang Yuchen(王雨晨), Wang Shaoqing(王绍青). *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2010, 46(5): 623
- [20] Walle A, Asta M, Ceder G. *Calphad*[J], 2002, 26(4): 539
- [21] Luo H B, Du J, Yan A R *et al. Computational Materials Science*[J], 2018, 144(12): 120
- [22] Luo H B, Hu Q M, Du J *et al. Computational Materials Science*[J], 2018, 143: 206
- [23] Shu Xiaolin, Chen Zi Yu, Chen Qiang *et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*[J], 2009, 267(18): 3271
- [24] Lyubina Julia, Opahle Ingo, Richter Manuel *et al. Applied Physics Letters*[J], 2006, 89(3): 32 506
- [25] Shu Xiaolin, Jia Yongfei, Chen Ziyu. *Materials Science Forum*[J], 2013, 749: 461
- [26] Thiele J U, Coffey K R, Toney M F *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2002, 91(10): 6595
- [27] Sun C J, Chow G M, Fecher G H *et al. Japanese Journal of Applied Physics*[J], 2006, 45: 2539
- [28] Müller M, Erhart P, Albe K. *Physical Review B*[J], 2007, 76(15): 155 412
- [29] Chepulskii R V, Butler W H. *Physical Review B*[J], 2005, 72(13): 134 205
- [30] Lai C H, Yang C H, Chiang C C. *Applied Physics Letters*[J], 2003, 83(22): 4550
- [31] Wang Hanbin, Shang Panju, Zhang Jun *et al. Chemistry of Materials*[J], 2013, 25(12): 2450

## Study on Ordering Transition of L1<sub>0</sub>-FePt Promoted by Doping Bi with First Principles

Liu Chuanzhi<sup>1</sup>, Zhao Dong<sup>1</sup>, Wang Qunshou<sup>1</sup>, Zheng Jian<sup>1</sup>, Meng Xiangying<sup>2</sup>, Xu Min<sup>1</sup>, Pei Wenli<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(2. College of Sciences, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** Doping the third element is an important method to promote ordering transition of FePt and reduce the ordering transition temperature. Bi can greatly reduce the ordering transition temperature and directly synthesize highly ordered FePt nanoparticles at low temperature, but the mechanism of Bi promoting FePt ordering and the role in ordering transition remain a challenge. Therefore, this work investigated the effects of Bi element on the lattice constant, formation energy, differential charge density, saturation magnetization and ordering transition temperature of FePt with the first principle density functional theory. The results show that the substitution formation energy of Bi atom replacing Fe atom is lower than that of Pt atom. Bi atom is easier to replace Fe atom. The substitution formation energy of Bi atoms replacing near neighbors is lower than that of far neighbors. Bi atoms tend to aggregate in the lattice. Fe atoms are the main source of magnetism in FePt systems, and Bi atoms have little effect on the electronic structure and magnetic properties of FePt at the Pt lattice site. The ordering transition temperature of FePt is significantly reduced after the doping of Bi element. The lowest ordering transition temperature of the FePt system is 623.32 K under double-site substitution. The doping position has greater influence on the ordering transition temperature than the doping concentration. The vacancy mechanism plays a leading role in the ordering transition. Bi element reduces the vacancy formation energy of FePt, increases the vacancy concentration of Fe and Pt atoms in the system, and promotes the diffusion and migration of Fe and Pt atoms, so as to promote the ordering transition of FePt.

**Key words:** L1<sub>0</sub>-FePt; SQS; formation energy; ordering transition temperature

---

Corresponding author: Pei Wenli, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China, E-mail: peiwl@atm.neu.edu.cn