

$A_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ 铁氧体($A=Zn, Ni$)中阳离子的占位有序化行为研究

陈祖华¹ 方 圆¹ 吴 波^{*1} 吴育锋¹ 范志宇¹ 萨百晟¹ 郑福南² 黄锦涛²

(¹ 福州大学材料科学与工程学院, 福州 350100)

(² 厦门 TDK 有限公司, 厦门 361021)

摘要: 基于尖晶石晶体结构信息, 本文采用热力学三亚晶格模型, 将材料热力学计算和第一性原理计算相结合, 研究了 $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ 和 $Ni_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ 立方相中的 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 以及 Fe^{3+} 在 $8a$ 和 $16d$ 亚晶格上的占位有序化行为。结果表明: 在锰铁氧体中, 室温下 Mn^{2+} 完全占据在 $8a$ 亚晶格上, Fe^{3+} 完全占据在 $16d$ 亚晶格上, 属于正尖晶石结构; 随着热处理温度升高, 在 1 273 K 达到热处理平衡时的占位构型为 $(Fe^{3+}_{0.09}Mn^{2+}_{0.91})[Fe^{3+}_{1.91}Mn^{2+}_{0.09}]O_4$, 在热处理温度升至 1 473 K 时, 达到热处理平衡时的占位构型为 $(Fe^{3+}_{0.11}Mn^{2+}_{0.89})[Fe^{3+}_{1.89}Mn^{2+}_{0.11}]O_4$, 均与实验结果符合较好。在锌铁氧体中, 室温下 Zn^{2+} 完全占据在 $8a$ 亚晶格上, Fe^{3+} 完全占据在 $16d$ 亚晶格上, 属于正尖晶石结构; 在热处理温度较高时, Zn^{2+} 和 Fe^{3+} 发生部分置换, 符合实验结果。在镍铁氧体中, 半数的 Fe^{3+} 在室温下占据在 $8a$ 亚晶格上, Ni^{2+} 与剩下另一半的 Fe^{3+} 共同占据在 $16d$ 亚晶格上, 仅在热处理温度较高的时候发生微弱变化, 亦与已有的实验结果吻合。在此基础上, 本文进一步通过热力学模型研究了立方相尖晶石结构的 $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ 、 $Ni_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ 复合体系中阳离子占位行为与热处理温度对占位的影响规律。

关键词: 尖晶石; 锰锌铁氧体; 占位有序化行为; 热力学模型; 第一性原理计算

中图分类号: TB321

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)03-0377-09

DOI: 10.11862/CJIC.2016.026

Study of the Site Occupancy Ordering Behaviors of Cations in the $A_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ Ferrites ($A=Zn, Ni$)

CHEN Zu-Hua¹ FANG Yuan¹ WU Bo^{*1} WU Yu-Feng¹ FAN Zhi-Yu¹

SA Bai-Sheng¹ ZHENG Fu-Nan² HUANG Jin-Tao²

(¹College of Material Science and Technology, Fuzhou University, Fuzhou 350100, China)

(²TDK Xiamen Co., Ltd. Xiamen 361021, China)

Abstract: Based on the crystal structure of spinel, we applied the thermodynamic ternary sublattices model to investigate the site occupancy ordering behaviors of Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} and Fe^{3+} on the $8a$ and $16d$ sublattices in the $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ and $Ni_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ by combining thermodynamic calculations with first-principles calculations. Our results suggest that in the manganese ferrites, Mn^{2+} occupies the $8a$ sublattice completely, and Fe^{3+} occupies the $16d$ sublattice at room temperature, which belongs to a normal spinel. The site configuration is $(Fe^{3+}_{0.09}Mn^{2+}_{0.91})[Fe^{3+}_{1.91}Mn^{2+}_{0.09}]O_4$, when the ferrite is subjected to the heat treatment of 1 273 K. When the temperature increases to 1 473 K, the site configuration is $(Fe^{3+}_{0.11}Mn^{2+}_{0.89})[Fe^{3+}_{1.89}Mn^{2+}_{0.11}]O_4$, which agrees well with the available reliable experimental results. In the zinc ferrites, Zn^{2+} occupies the $8a$ sublattice completely, and Fe^{3+} completely occupies the $16d$ sublattice at room temperature. It also belongs to normal spinel, and the cations trend to exchange the site occupancy each other at higher temperature. In the Ni ferrites, all Ni^{2+} occupies the $16d$ sublattice, and the

收稿日期: 2015-10-27。收修改稿日期: 2015-11-12。

国家自然科学基金(No.50971043, 51171046), 教育部高等学校博士学科点专项科研基金(博导类)(No.20133514110006), 福建省自然科学基金(No.2014J01176), TDK 集团科技开发项目(No.T120-XM-001)资助。

*通信联系人。E-mail: wubo@fzu.edu.cn; 会员登记号: E493110551S。

Fe^{3+} cations occupy both the $8a$ and the $16d$ sublattices, which agrees with the experimental results. It belongs to an inverse spinel. Then, the relationship between the occupancy behaviors and the composition, as well as the heat treatment temperature in the $\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ and $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ were established based on theoretically predictions.

Keywords: spinel; Mn-Zn ferrites; ordering behavior; thermodynamic model; first-principles calculations

0 引言

软磁铁氧体是软磁材料的典型代表^[1],由于其具有高磁导率、高饱和磁感强度、低矫顽力和低损耗等优点,因此,被广泛用于各种电感元件如滤波器磁芯、变压器磁芯、天线磁芯、磁带录音和录像磁头以及多路通讯等的记忆磁头磁芯等,在电子工业中的应用具有悠久历史,并且日益广泛^[2-3]。随着电子信息技术的飞速发展,电子设备趋向集成智能化、小型轻量化发展,对高性能软磁铁氧体材料的要求也越来越高。因此,从理论上弄清软磁铁氧体的微结构和性能^[4-6],有助于加速高性能低成本软磁铁氧体的研究开发。

众所周知,离子或原子在亚晶格上的占位行为对材料的性能具有重要的影响。由于制备样品的粒径尺寸效应和热处理工艺的影响^[7],尖晶石结构的铁氧体化合物中阳离子的分布具有多样性。因此,对尖晶石结构的铁氧体化合物中阳离子在亚晶格上的占位有序化行为的研究结果也具有一定的差异性^[8-9]。在理论研究方面,Seko 等采用团簇扩张法结合第一性原理计算的方法,研究了六种不同成分的尖晶石氧化物^[10],其研究表明 MgGa_2O_4 和 MgIn_2O_4 是四方相的反式尖晶石结构,而 MgAl_2O_4 , ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 和 ZnIn_2O_4 是立方相的正尖晶石结构。Wei 等用反置能量(Inversion Energy)来判断某一体系的尖晶石结构化合物是属于正尖晶石结构还是反尖晶石结构^[11],并且基于 SQS(Special Quasirandom Structure)近似方法,具体研究了 $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ 和 $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{II}}_2\text{O}_4$ 系列尖晶石结构中的阳离子分布,其中研

究的元素包括第 II 主族中的 Mg、Zn 和 Cd 元素,第 III 主族中的 Al、Ga 和 In 元素,以及第 IV 主族中的 Si、Ge 和 Sn 元素。Wei 等采用 XRD 分析方法研究了在 1 523 K 下制备的 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体中阳离子的占位分布情况,并采用热力学计算的方法,分析了 1 523 K 下该体系铁氧体中阳离子的占位有序化行为,其与实验结果吻合得较好^[12]。但是,其热力学推导过程在建模时需要基于反应平衡常数等一些实验参数,并且,它假设 Ni 在 $8a$ 亚晶格上的占位分数为 0,这些都是依赖于实验与经验。

本文基于立方相尖晶石的晶体结构信息,通过建立热力学亚晶格模型,辅助以第一性原理计算,来量化研究 $\text{A}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体 ($\text{A}=\text{Zn}, \text{Ni}$) 中阳离子在亚晶格上的占位有序化行为随成分和温度的变化规律,以期对 $\text{A}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体 ($\text{A}=\text{Zn}, \text{Ni}$) 软磁材料的配方设计和性能调控提供理论指导。

1 计算模型和计算方法

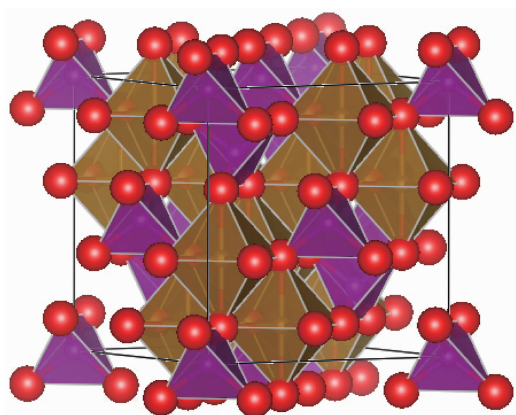
1.1 计算模型

本文研究立方相尖晶石结构的铁氧体中阳离子在亚晶格上的占位有序化行为,其晶体结构信息如表 1 所示,其单胞结构如图 1 所示。该结构为立方结构,其中氧离子构成面心立方密堆积结构,共有 64 个四面体间隙和 32 个八面体间隙。关于尖晶石结构中,离子的等效 Wyckoff 位置和内坐标参数的选取和转换方法,Sickafus 等进行了详细的介绍^[13],根据阴离子坐标 u 的对称性,当 u 的对称性分别为 $-43m$ 和 $-3m$ 时,分别对应于两种亚晶格模型,即 $8a$ 、 $16d$ 、 $32e$ 和 $8b$ 、 $16c$ 、 $32e$ 。在完全有序的锰铁

表 1 立方相尖晶石结构铁氧体的晶体学结构信息

Table 1 Spinel(MgAl_2O_4 -H1₁)Structure

Prototype	Pearson's symbol	Space	Group	Sublattice			Atomic Coordinate		
MgAl_2O_4	cF56	$Fd\bar{3}m$	227	Multiplicity	Wyckoff notation	Point symmetry	x	y	z
				8	a	$-43m$	0	0	0
				16	d	$-3m$	0.625	0.625	0.625
				32	e	$3m$	0.375	0.375	0.375



Red balls are oxygen anions; Mn^{2+} in the purple tetrahedral interstices; Fe^{3+} in the yellow octahedral interstices

图1 MnFe_2O_4 的晶体结构

Fig.1 Crystal structure of MnFe_2O_4

氧体尖晶石结构中,本研究将 Mn^{2+} 填充在其 1/8 的四面体间隙中,用 Wyckoff 晶位 8a 表示; Fe^{3+} 填充在 1/2 的八面体间隙中,用 Wyckoff 晶位 16d 表示;而氧离子 Wyckoff 晶位用 32e 表示。基于上述 3 套 Wyckoff 亚晶格位置,即 8a、16d、32e,本文建立出立方相尖晶石结构铁氧体的亚晶格模型。

本文基于晶体学结构信息,采用亚晶格模型研究铁氧体中阳离子在亚晶格上的占位有序化行为。亚晶格模型,也称为化合物能量模型(Compound Energy Formalism)^[14],可以用于预测化合物中各组元在各个亚晶格中的占位分数,进而研究元素的占位有序化行为。亚晶格模型可以用表达式(1)表示:

$$(E_{1,y_{E_1}}^{w_1}, E_{2,y_{E_2}}^{w_2}, \dots, E_{i,y_{E_i}}^{w_i})_{f_{w_i}} (E_{1,y_{E_1}}^{w_1}, E_{2,y_{E_2}}^{w_2}, \dots, E_{i,y_{E_i}}^{w_i})_{f_{w_i}} \dots (E_{1,y_{E_1}}^{w_1}, E_{2,y_{E_2}}^{w_2}, \dots, E_{i,y_{E_i}}^{w_i})_{f_{w_i}} \quad (1)$$

其中, $y_{E_i}^{w_i}$ 表示合金元素 E_i 在亚晶格 w_i (以 Wyckoff 位置表示) 中的占位分数; f_{w_i} 表示亚晶格 w_i 的等效位置个数在所有点阵中所占的比例。该模型不受组元数、亚晶格个数的限制,能够对任意复杂体系的晶体构型和热力学进行有效的描述。

对于立方相尖晶石结构铁氧体, $w_1=8a$ 、 $w_2=16d$ 和 $w_3=32e$ 。根据文献报道,氧元素完全占据在 32e 亚晶格上,因此本文将氧离子固定在 32e 亚晶格上,以锰锌铁氧体为例,金属阳离子的占位模型如表达式(2)所示:

$$(\text{Mn}_{y_{\text{Mn}}}^{8a} \text{Zn}_{y_{\text{Zn}}}^{8a} \text{Fe}_{y_{\text{Fe}}}^{8a})_{\frac{1}{7}} (\text{Mn}_{y_{\text{Mn}}}^{16d} \text{Zn}_{y_{\text{Zn}}}^{16d} \text{Fe}_{y_{\text{Fe}}}^{16d})_{\frac{2}{7}} (\text{O}_{y_{\text{O}}}^{32e})_{\frac{4}{7}} \quad (2)$$

根据热力学条件,由室温下稳定结构的纯组元形成化合物的 Gibbs 自由能如公式(3)所示:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

其中, ΔH 为生成焓, ΔS 为形成熵, T 为温度。由于直接求解 ΔG 是困难的,本文根据热力学状态函数的固有性质,即热力学量的大小只与始末态有关,而与中间过程无关的这一特性,设计一条等效路径来间接计算出化合物的 Gibbs 自由能。根据热力学亚晶格模型,定义一系列端基化合物^[14],即某一种点阵上只被一种元素占据,根据排列, m 种阳离子在 n 种亚晶格上的占据,其排列端基数为 m^n 。由于氧离子的占位是确定的,仅需考虑体系中阳离子在 8a 和 16d 两种亚晶格上的占位行为。因此,对于锰锌铁氧体, $m=3$, $n=2$ 。借助于端基化合物这一中间过程,将元素形成化合物的过程,分解为由元素先形成端基化合物,然后再由端基化合物组装形成复杂化合物这样一个等效的替换途径来间接计算出化合物的 Gibbs 生成自由能,计算转换途径如图 2 所示。

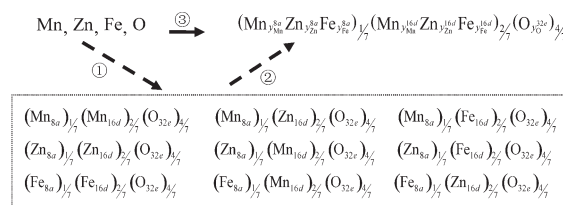


图2 热力学函数计算路径转换示意图(其中反应路径

③可以转换为由路径①和路径②联合来实现,即

$$\textcircled{3} = \textcircled{1} + \textcircled{2}$$

Fig.2 Alternative computing path of thermodynamic function denoting $\textcircled{3} = \textcircled{1} + \textcircled{2}$

因此, ΔH 的表达如公式(4)所示:

$$\Delta H = \sum_{k=\text{Mn, Zn, Fe}} \sum_{l=\text{Mn, Zn, Fe}} \sum_{m=0}^{8a, 16d, 32e} y_k y_l y_m \Delta H_{(k;l;m)} + \Delta^E H \quad (4)$$

其中, $\Delta H_{(k;l;m)}$ 为室温稳定结构的纯组元生成端基化合物的生成焓, $\Delta^E H$ 为由室温稳定结构的纯组元生成锰锌铁氧体的过剩焓,由于过剩焓的值很小,因此本文不予考虑^[15]。

Jain 等指出,温度和压力对固相材料的热容影响非常微弱^[16],而且 Lany 等计算出来的 $\Delta H^{298\text{K}}$ 和 $\Delta H^{0\text{K}}$ 差值一般小于 $0.03 \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$ ^[17],因此本文只考虑 0 K 下的生成焓,并由公式(5)计算得到,公式(5)为:

$$\Delta H_{(k;l;m)} = E_{\text{tot}(k;l;m)} - \frac{1}{7} E_{\text{tot}(k)} - \frac{2}{7} E_{\text{tot}(l)} - \frac{4}{7} E_{\text{tot}(m)} \quad (5)$$

其中, $\Delta H_{(k;l;m)}$, $E_{\text{tot}(k)}$, $E_{\text{tot}(l)}$ 和 $E_{\text{tot}(m)}$ 分别为端基化合物和相应纯组元的总能,其单位为 $\text{eV} \cdot \text{atom}^{-1}$ 。

同理,忽略由室温稳定结构的纯组元生成锰锌

铁氧体的过剩熵,将化合物的生成熵近似简化为体系的混合熵^[18-19],即如公式(6)所示:

$$\Delta S \approx S_{\text{mix}} \quad (6)$$

体系的混合熵如公式(7)所示:

$$S_{\text{mix}} = -R \left[\frac{1}{7} \sum_{k=\text{Mn, Zn, Fe}} y_k^{8a} \ln(y_k^{8a}) + \frac{2}{7} \sum_{l=\text{Mn, Zn, Fe}} y_l^{16d} \ln(y_l^{16d}) + \frac{4}{7} \sum_{m=0}^{32e} y_m^{32e} \ln(y_m^{32e}) \right] \quad (7)$$

其中, R 为波尔兹曼常数, $R = 8.6194 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{atom}^{-1}$ 。将公式(4)和(7)代入公式(3),求得体系的 Gibbs 自由能,其中包含了占位分数与温度两种变量,如公式(8)所示:

$$\Delta G = \sum_{k=\text{Mn, Zn, Fe}} \sum_{l=\text{Mn, Zn, Fe}} \sum_{m=0}^{32e} y_k^{8a} y_l^{16d} y_m^{32e} \Delta H_{(k:l:m)} + RT \left[\frac{1}{7} \sum_{k=\text{Mn, Zn, Fe}} y_k^{8a} \ln(y_k^{8a}) + \frac{2}{7} \sum_{l=\text{Mn, Zn, Fe}} y_l^{16d} \ln(y_l^{16d}) + \frac{4}{7} \sum_{m=0}^{32e} y_m^{32e} \ln(y_m^{32e}) \right] \quad (8)$$

另一方面,根据质量守恒定律和归一化约束条件,可以得到公式(9)~(16):

$$x_{\text{Mn}} + x_{\text{Zn}} + x_{\text{Fe}} + x_{\text{O}} = 1 \quad (9)$$

$$y_{\text{Mn}}^{8a} + y_{\text{Zn}}^{8a} + y_{\text{Fe}}^{8a} = 1 \quad (10)$$

$$y_{\text{Mn}}^{16d} + y_{\text{Zn}}^{16d} + y_{\text{Fe}}^{16d} = 1 \quad (11)$$

$$y_{\text{O}}^{32e} = 1 \quad (12)$$

$$\frac{1}{7} y_{\text{Mn}}^{8a} + \frac{2}{7} y_{\text{Mn}}^{16d} = x_{\text{Mn}} \quad (13)$$

$$\frac{1}{7} y_{\text{Zn}}^{8a} + \frac{2}{7} y_{\text{Zn}}^{16d} = x_{\text{Zn}} \quad (14)$$

$$\frac{1}{7} y_{\text{Fe}}^{8a} + \frac{2}{7} y_{\text{Fe}}^{16d} = x_{\text{Fe}} \quad (15)$$

$$\frac{4}{7} y_{\text{O}}^{32e} = x_{\text{O}} \quad (16)$$

上述各式中, x_{E_i} ($E_i = \text{Mn, Zn, Fe, O}$) 表示组元在锰锌铁氧体组成中的物质的量分数。

有序-无序转变达到热力学平衡时, Gibbs 自由能最小化, 因此根据极值条件获得偏微分方程组, 如公式(17)所示:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial y_{E_i}} = 0 \quad (17)$$

通过第一性原理总能计算(详见 1.2), 建立出端基化合物的生成焓热力学数据库后, 对于任一给定成分和相平衡温度条件的铁氧体化合物, 求解由公式(9)~(17)所组成的方程组, 即可得到阳离子在各个亚晶格上的占位分数, 如公式(18)所示:

$$y_{E_i}^{W_i} = f(x_{E_i}, T) \quad (18)$$

1.2 计算方法

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 选用 VASP (Vienna *Ab-initio* Simulation Package)^[20]来计算 5 个纯组元 (Mn、Fe、Ni、Zn、O) 和相应的 16 个端基化合物的总能, 进而获得由纯组元形成各个端基化合物的生成焓。对于每一种端基化合物, 均考虑铁磁态, 亚铁磁以及反铁磁态这 3 种状态, 并选取总能最低时的状态作为端基化合物的稳定态。交换关联势采用广义梯度近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA)^[21]的 Perdew-Burke-Ernzerh (PBE) 形式来描述, 即赝势库文件取 PAW-PBE 模式。进行总能计算时, 对端基化合物, K 空间的撒点采用 $6 \times 6 \times 6$ Monkhorst-Pack 模式, 对室温稳定态的纯组元 Mn_BCC 的 K 空间的撒点采用 $5 \times 5 \times 5$ Monkhorst-Pack 模式, Fe_BCC、Ni_FCC 和 Zn_HCP 的 K 空间的撒点均采用 $12 \times 12 \times 12$ Monkhorst-Pack 模式, 而 O_2 采用 $4 \times 4 \times 4$ 的 Gamma 模式, 截断能均设置为 520 eV。对原子位置、晶胞体积进行弛豫, 保持形状仍为立方尖晶石结构。同时, 开启自旋极化, 初始磁矩依据阳离子的孤对电子数进行设定。计算结果保证总能关于截断动能和 K 点产生模式的收敛精度达到 $1 \text{ meV} \cdot \text{atom}^{-1}$ 。

事实上, 建立出端基化合物的生成焓热力学数据库后, 直接对由公式(9)~(17)构成的偏微分方程组进行手工求解难度较大。但是, 随着计算材料学的快速发展, 已有专业的热力学计算软件^[22], 如 Thermo-Calc 和 Pandat, 能够较为方便地求解这类热力学偏微分方程组, 并直接给出本文所关注的占位分数。因此, 本文在建立好格式化的端基化合物生成焓热力学数据库后, 使用 Thermo-Calc 软件包来计算求解占位分数。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系中的阳离子分布随温度变化的规律

$\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 体系中阳离子在 $8a$ 和 $16d$ 亚晶

格上的占位分数随温度的变化如图3所示, 表格2为本文计算值与现有文献值的对照表。

从图3可知, 当 $x=0.00$ 时, 在室温下 Mn^{2+} 完全占据在 $8a$ 亚晶格上, Fe^{3+} 完全占据在 $16d$ 亚晶格上, 锰铁氧体的阳离子分布表达式为 $(\text{Mn}^{2+})[\text{Fe}^{3+}_2]\text{O}_4$, 属于正尖晶石结构, 这与 Szotek 等通过第一性原理的研究, 得到锰铁氧体在正尖晶石结构下能量最低, 即 $8a$ 亚晶格完全被 Mn 元素占据时最稳定^[28]的报道相符。另一方面, 高温下的占位构型如表2所

示, 亦与已有实验结果相符合。当 $x=0.25$ 时, 随着温度的升高, Mn^{2+} 逐渐占据在 $16d$ 亚晶格上, 相应地, Fe^{3+} 逐渐占据在 $8a$ 亚晶格上, 而 Zn^{2+} 表现出强烈地占据在 $8a$ 亚晶格上, 但尚未获得可靠实验结果与之对比。本文预测出的 Zn^{2+} 比 Mn^{2+} 更加强烈地占据在 $8a$ 亚晶格上, 与 Abbas 等的研究结果^[25]相符合。同时, Henderson 等提出, 对于大多数的尖晶石结构铁氧体, 阳离子在 $8a$ 和 $16d$ 亚晶格上不会表现出完全占据在其中一种亚晶格上, 而是表示为

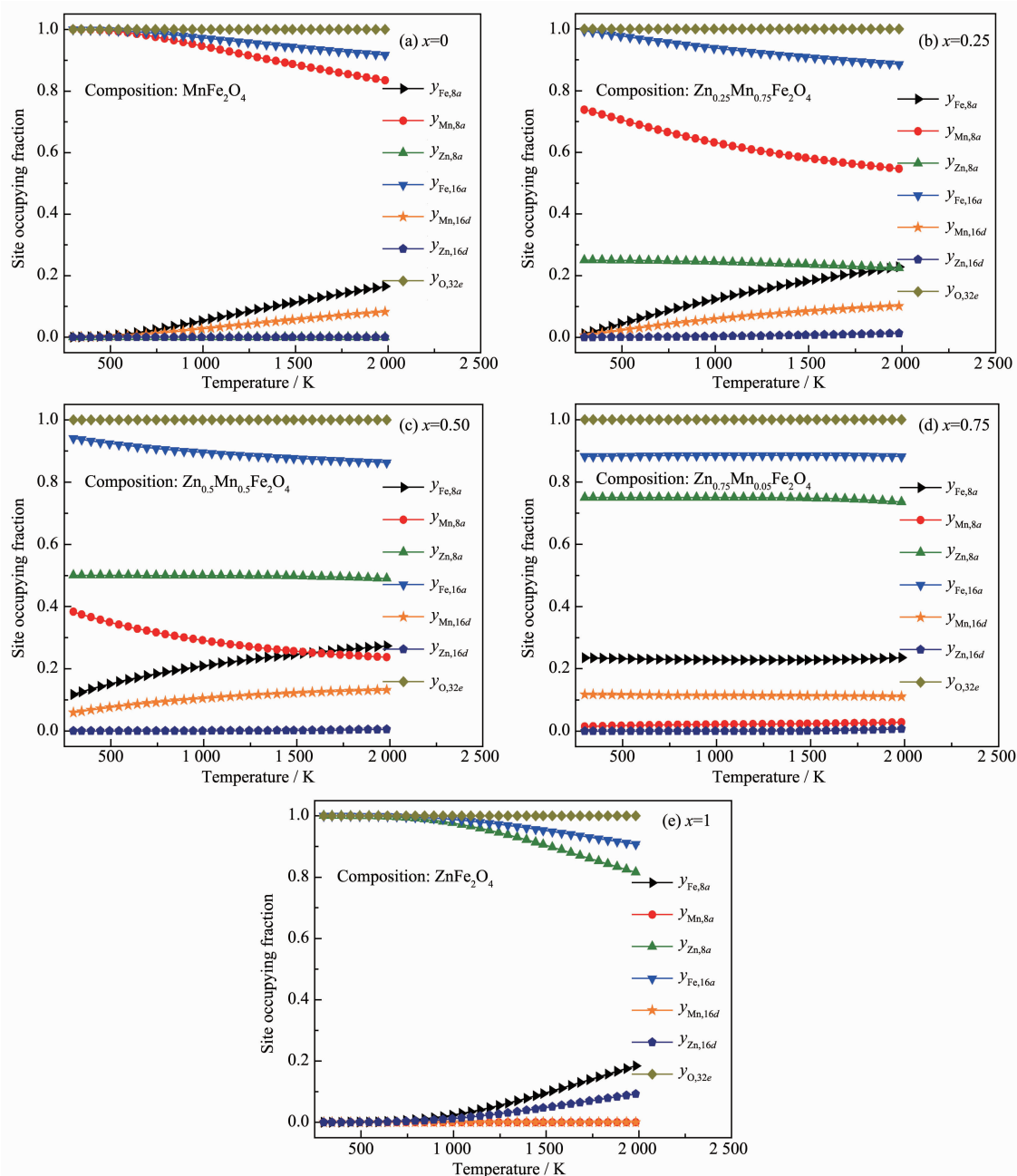


图3 $\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 体系立方尖晶石中阳离子的占位分数随热处理温度和成分的变化趋势图

Fig.3 Cation occupying fraction dependence on heat treatment temperature and composition in cubic spinel $\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

表 2 $\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 体系中的阳离子占位情况
Table 2 Site Occupation of $\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

$x(\text{Zn})$	Temperature / K	Tetrahedral			Octahedral			Method	Resource
		Zn	Mn	Fe	Zn	Mn	Fe		
0.00	1 273		0.93	0.07		0.07	1.93		This work
	1 273		0.93	0.07		0.07	1.93	XAFS	[23]
	1 473		0.91	0.09		0.09	1.91		This work
	1 473		0.89	0.11		0.11	1.89	Mössbauer	[24]
0.25	1 473	0.24	0.58	0.18	0.01	0.17	1.82		This work
0.50	1 573	0.50	0.25	0.25	0	0.25	1.75		This work
	1 573	0.47	0.27					XRD	[25]
0.75	1 473	0.75	0.02	0.23	0	0.23	1.77		This work
	1 473	0.60	0.12	0.28	0.15	0.13	1.72	XRD	[26]
	1 473	0.63	0.16	0.21	0.12	0.09	1.79	XRD	[26]
1.00	773	0.99		0.01	0.01		1.99		This work
	773	0.98		0.02	0.02		1.98	XRD	[27]

$(\text{M}^{2+}_x\text{M}^{3+}_{1-x})[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_{1+x}]\text{O}_4$ ^[29], 这与本文对 $\text{Zn}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的阳离子占位分布结果相符合。因此, 本文预测结果可以为 $\text{Zn}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的占位构型提供理论指导。当 $x=0.5$ 时, 室温下 Mn^{2+} 与 Fe^{3+} 即表现了部分反置的占位结果。随着温度的升高, 占位有序化程度逐渐减弱, 而 Zn^{2+} 的占位倾向对温度的变化不敏感。当 $x=0.75$ 时, 阳离子的占位分布对温度并不敏感, 绝大多数的 Mn^{2+} 占据在 $16d$ 亚晶格上, Fe^{3+} 迁移到 $8a$ 亚晶格上, 所有的 Zn^{2+} 依然保持完全占据在 $8a$ 亚晶格上。从表 2 中可以看出, Zn^{2+} 和 Mn^{2+} 与现有文献值差别较大, 而 Fatemi 等指出, Fe^{3+} 与 Mn^{2+} 的离子分布很容易受到第三组元金属阳离子浓度的影响^[30], 在第三组元金属阳离子浓度较高时, 其会发生反置占据。同时, Lee 等指出 Mn 在低浓度的时候倾向于占据在 $16d$ 亚晶格上, 而在浓度较高时倾向于占据在 $8a$ 亚晶格上^[31]。还有实验也表明, Mn^{2+} 在低浓度的时候倾向于占据在八面体间隙上, 而在高浓度的时候倾向于占据在四面体间隙上^[32]。上述文献的占位倾向性研究结果均与本文预测的 Mn^{2+} 的占位倾向相符合。当 $x=1$ 时, 体系为 ZnFe_2O_4 , 室温下 Zn^{2+} 全部占据在 $8a$ 亚晶格上, Fe^{3+} 元素全部占据在 $16d$ 亚晶格上, 锌铁氧体的阳离子分布表达式为 $(\text{Zn}^{2+})[\text{Fe}^{3+}_2]\text{O}_4$, 与 MnFe_2O_4 中阳离子占位分布变化相比, ZnFe_2O_4 中的阳离子占位分布变化受温度影响较小, 与现有文献中的实验测试结果和理论计算结果相吻合^[33]。

2.2 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系中的阳离子分布随温度变化的规律

图 4 为不同成分下 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 体系中阳离子在 $8a$ 和 $16d$ 亚晶格上的占位分数随温度的变化趋势图, 表 3 为本文计算值与现有文献值的对照表。

对比上述计算结果与对应文献结果发现, 各个成分下的 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 的占位结果均与文献结果符合得较好。特别对 Ni^{2+} 的占位倾向预测结果与实验值相当吻合, 证明了 NiFe_2O_4 是反式尖晶石结构。对 Ni 物质的量分数为 1 时, 本文计算结果发现有微量的 Ni^{2+} 会占据到 $8a$ 亚晶格, 这可能是因为 1 523 K 下极少数的 Ni^{2+} 与 Fe^{3+} 互相交换位置, 占位有序化减弱。但是, 随着温度下降, 由于 Ni^{2+} 具有强烈占据 $16d$ 亚晶格的倾向, 其可能会随着温度降低而重新占据到 $16d$ 亚晶格上。进一步分析 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Fe^{3+} 的变化规律发现, Ni^{2+} 强烈占据在 $16d$ 亚晶格上, 而 Mn^{2+} 和 Fe^{3+} 的占位有序化行为受到 Ni^{2+} 的成分和温度的影响较大。当 Ni^{2+} 的物质的量分数不大于 0.5 时, Mn^{2+} 和 Fe^{3+} 的占位有序化行为受到温度影响较大, 随温度升高, 越来越多的 Mn^{2+} 和 Fe^{3+} 相互交换位置, 占位有序化减弱; 当 Ni^{2+} 的物质的量分数大于 0.5 时, Mn^{2+} 其完全占据在 $8a$ 亚晶格位置上, Fe^{3+} 完全占据在 $16d$ 亚晶格位置, 并且几乎不随温度的变化而发生变化。

通过对比已有 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 中 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 以及 Fe^{3+} 的占位有序化行为的文献结

果与本文在相同成分时的计算结果,发现两者吻合得较好。证明了基于亚晶格模型,结合材料热力学

与第一性原理计算的方法对预测镍锰铁氧体中阳离子占位有序化行为具有较高的可靠性。由于 Wei

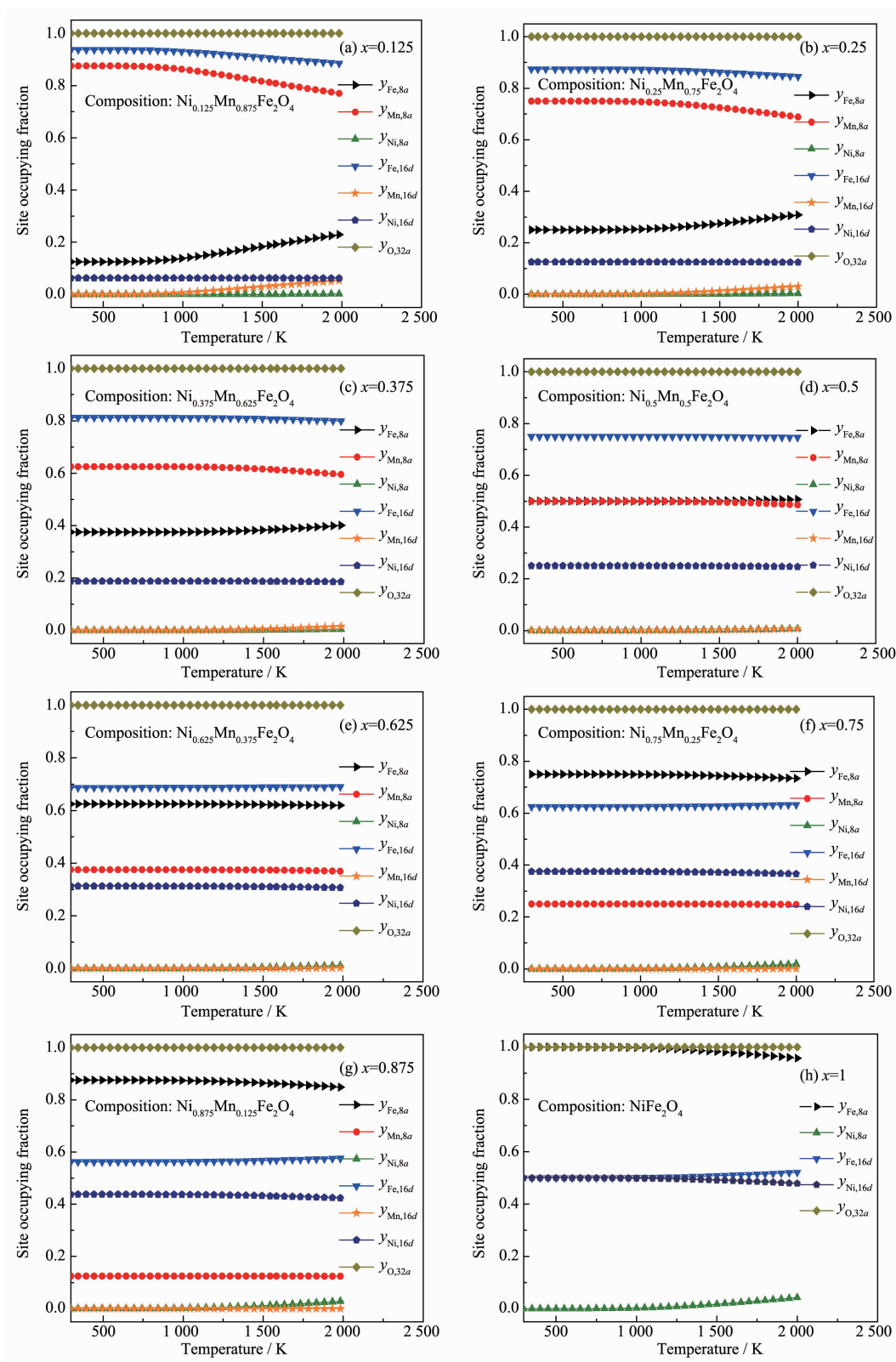


图 4 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 体系立方尖晶石中阳离子的占位分数随热处理温度和成分的变化趋势图

Fig.4 Cation occupying fraction dependence on heat treatment temperature and composition in cubic spinel $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

表 3 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 体系中阳离子的占位结果Table 3 Site occupation of $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

$x(\text{Ni})$	Temperature / K	Tetrahedral			Octahedral			Method	Resource
		Ni	Mn	Fe	Ni	Mn	Fe		
0	1 523		0.899 4	0.100 6		0.100 6	1.899 4	Calcd.	This work
	1 523	0	0.790 0	0.210 0	0	0.210 0	1.790 0	XRD	[12]
	1 523	0	0.764 9	0.235 1	0	0.235 1	1.764 9	Calcd.	[12]
0.125	1 523	0.000 2	0.813 8	0.185 9	0.124 8	0.061 2	1.814 1	Calcd.	This work
0.25	1 523	0.000 6	0.723 4	0.276 0	0.249 4	0.026 6	1.723 8	Calcd.	This work
	1 523	0.005 0	0.667 5	0.327 5	0.245 0	0.082 5	1.672 5	XRD	[12]
	1 523	0	0.654 6	0.345 4	0.250 0	0.095 4	1.654 6	Calcd.	[12]
0.375	1 523	0.001 2	0.614 9	0.383 9	0.373 8	0.010 1	1.814 1	Calcd.	This work
0.5	1 523	0.002 2	0.496 5	0.501 2	0.497 8	0.003 5	1.498 8	Calcd.	This work
	1 523	0.010 0	0.475 0	0.515 0	0.490 0	0.025 0	1.485 0	XRD	[12]
	1 523	0	0.475 0	0.525 0	0.500 0	0.025 0	1.475 0	Calcd.	[12]
0.625	1 523	0.004 1	0.373 9	0.622 1	0.124 8	0.061 2	1.814 1	Calcd.	This work
0.75	1 523	0.007 0	0.249 7	0.743 4	0.743 0	0.000 3	1.256 6	Calcd.	This work
	1 523	0.002 0	0.242 5	0.750 7	0.748 0	0.002 5	1.249 5	XRD	[12]
	1 523	0	0.246 0	0.754 0	0.750 0	0.004 0	1.246 0	Calcd.	[12]
0.875	1 523	0.011 6	0.124 9	0.863 5	0.124 8	0.061 2	1.814 1	Calcd.	This work
1	1 523	0.018 3	0	0.981 7	0.081 3	0	1.981 7	Calcd.	This work
	1 523	0	0	1	1	0	1	XRD	[12]
	1 523	0	0	1	1	0	1	Calcd.	[12]

等^[12]已经对 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 体系进行了系统研究, 因此, 本文研究了其他成分下 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.125, 0.375, 0.625, 0.875$) 中 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 以及 Fe^{3+} 的占位有序化行为, 并预测了各个成分在 1 523 K 时的占位结构。文献对这些成分的镍锰铁氧体研究的结果鲜有报道。因此, 本文预测出的精细结构可以为相关材料设计提供重要的结构信息。

3 结 论

本文基于热力学亚晶格模型, 将材料热力学与第一性原理计算相结合, 较为准确地预测了立方结构的尖晶石体系 $\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 与 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 中阳离子在亚晶格上的占位有序化行为随温度和成分的变化规律, 得出结论如下:

(1) 在 $\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 中, 室温下 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 完全占据在 $8a$ 亚晶格上, Fe^{3+} 完全占据在 $16d$ 亚晶格上, 属于正尖晶石结构, 且 Zn^{2+} 比 Mn^{2+} 更倾向于占据在 $8a$ 亚晶格上; 随温度的升高, Zn^{2+} 与 Mn^{2+} 均会与 Fe^{3+} 发生位置交换行为, 与实验结果吻合。本文也分析讨论了不同成分下的阳离子占位有序化行为。

(2) 在 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 中, Ni^{2+} 强烈地倾向于占据在 $16d$ 亚晶格上, 其占位几乎不随温度和成分的变化而发生变化, Mn^{2+} 倾向于占据在 $8a$ 亚晶格上, 而 Fe^{3+} 倾向于占据在 $16d$ 亚晶格上, 仅在温度较高时发生部分位置交换, 与实验结果吻合。

(3) 本文预测结果与可靠的文献结果吻合较好, 表明采用热力学亚晶格模型, 结合第一性原理计算和热力学计算的方法可以应用于铁氧体中阳离子的占位有序化行为预测, 并且具有一定的普适性。

参考文献:

- [1] Taghvaei A H, Shokrollahi H, Janghorban K. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2009**, **321**:3926-3932
- [2] Shokrollahi H. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2008**, **320**:463-474
- [3] Wang Y M, Wang X, Jiang Y F, et al. *Rare Met.*, **2006**, **25**:531-535
- [4] Sun Q C, Sims H, Mazumdar D, et al. *Phys. Rev. B*, **2012**, **86**:205106
- [5] David S, Alberto R, Ricardo G, et al. *Phys. Rev. B*, **2015**, **91**:195106

- [6] Huang J R, Cheng C. *J. Appl. Phys.*, **2013**,**113**:033912
- [7] Zaag P J, Brabers V A M, Johnson M T, et al. *Phys. Rev. B*, **1995**,**51**:12009
- [8] Mathur P, Thakur A, Singh M. *Phys. Scr.*, **2008**,**77**:045701
- [9] Wang J, Zeng C, Peng Z M, et al. *Physica B*, **2004**,**349**:124-128
- [10] Atsuto S, Koretaka Y, Fumiyasu O, et al. *Phys. Rev. B*, **2006**, **73**:184117
- [11] Wei S H, Zhang S. *Phys. Rev. B*, **2001**,**63**:045112
- [12] Wei Q M, Li J B, Chen Y J, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2002**, **74**:340-343
- [13] Sickafus K E, Wills J M, Grimes N W. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1999**,**82**:3279-3292
- [14] Mats H. *J. Alloys Compd.*, **2001**,**320**:161-176
- [15] Wu B, Zinkevich M, Aldinger F, et al. *Intermetallics*, **2008**, **16**:42-51
- [16] Anubhav J, Geoffroy H, Shyue P O, et al. *Phys. Rev. B*, **2011**,**84**:045115
- [17] Stephan L. *Phys. Rev. B*, **2008**,**78**:245207
- [18] ZHANG Chao-Hui(张朝辉), ZHANG Li-Kun(张立昆), WU Bo(吴波), et al. (中国稀土学报), **2011**,**29**:146-152
- [19] Wu B, Zinkevich M, Aldinger F, et al. *J. Solid State Chem.*, **2007**,**180**:3280-3287
- [20] Kresse G, Hafner J. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **1994**,**6**:8245
- [21] John P P, Kieron B, Matthias E. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**,**77**: 3865
- [22] Andersson J O, Thomas H, Lars H, et al. *Calphad*, **2002**,**26**: 273-312
- [23] Yuki M, Hikaru K, Shinji K, et al. *Surf. Interface Anal.*, **2010**,**42**:1655-1658
- [24] Stefan P, Holger H, Marco S, et al. *RSC Adv.*, **2013**,**3**:23001-23014
- [25] Abbas T, Khan Y, Ahmad M, et al. *Solid State Commun.*, **1992**,**82**:701-703
- [26] Attia S M. *Egypt. J. Solids*, **2006**,**4**:e340
- [27] O'neill H S C, Annersten H, Virgo D. *Am. Mineral.*, **1992**, **77**:725-740
- [28] Szotek Z, Temmerman W, Ködderitzsch D, et al. *Phys. Rev. B*, **2006**,**74**:174431
- [29] Henderson C M B, Charnock J M, Plant D A. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2007**,**19**:076214
- [30] Fatemi D J, Harris V G, Browning V M, et al. *J. Appl. Phys.*, **1998**,**83**:6867-6869
- [31] Dong H L, Hong S K, Chul H Y, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **1998**,**57**:169-172
- [32] Kumara A M, Raju T R K P, Rao P A, et al. *Int. J. Adv. Sci. Res. Sc. Technol.*, **2012**,**1**:1-4
- [33] Miller A. *J. Appl. Phys.*, **1959**,**30**:S24-S25