

# 铁在高压下的结构与磁性的全势的 线性 Muffin-tin 轨道研究\*

詹清峰 孔 勇 陈子瑜 李发伸

(兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室, 兰州 730000)

(2000 年 5 月 10 日收到)

采用全势的线性 Muffin-tin 轨道(FP-LMTO)方法对铁在高压下的结构和磁性进行了系统的研究. 对铁存在的三种结构 bcc, fcc 和 hcp 分别以三种磁性耦合机理在很宽的体积范围内进行了计算, 得到系统的总能、磁矩随体积变化的关系; 导出了压强与体积、体弹性模量与体积的关系曲线, 讨论了各相在不同范围内的稳定性, 估算了  $\alpha \rightarrow \epsilon$  相之间的转变压强, 并把得到的结果与实验进行了比较, 证明所得到的结果与实验是一致的.

关键词: FP-LMTO, Bain 转变

PACC: 7550, 7145N

## 1 引 言

铁是一种使用年代久远, 应用范围非常广泛的金属, 但它却是一种相图非常复杂的金属. 在不同的条件下, 它可以以体心结构(bcc), 面心结构(fcc)和六角密堆积结构(hcp)存在, 而且它还是一种磁性金属. 不同条件下, 它的内部磁性耦合机理可以是铁磁性(FM), 反铁磁性(AFM)或非磁性(NM)的. 在一定的条件下, 铁的这些相之间可以发生转变, 如 FM-bcc 相在 910°C 时会转变成 AFM-fcc 相, FM-bcc 相在 15 GPa 左右可以变成 NM-hcp 相. 而在薄膜中, 铁的相更为复杂. 许多在块体材料中没有发现的相, 如 NM-fcc, FM-hcp 等都可以在膜中发现<sup>[1]</sup>. 人们对铁的实验研究大都集中在常压下, 而在极高压下的各种性质, 由于实验条件的限制, 很难达到所需的高压, 所以还不是很清楚. 并且理论计算方面的工作也大都集中于对铁在常压下的结构与磁性的研究<sup>[2,3]</sup>, 在高压下铁的性质研究则相对较少. 本文拟采用全势的线性 Muffin-tin 轨道(FP-LMTO)方法对铁可能存在的各种相, 在很宽的压强范围内进行计算, 在理论上给出了目前实验所不能达到的压强范围的总能、磁矩、晶格常量以及体弹性模量, 并把它们与现有的实验数据进行比较. 根据能量最小

值原理, 讨论了各相在不同压强范围内的稳定性.

## 2 计算方法

本文采用的计算方法 FP-LMTO 是采用 Muffin-tin 轨道的线性组合的一种能带计算方法. 在计算过程中, 采用半相对论的 Dirac 方程, 忽略自旋-轨道耦合, 电子之间的交换关联作用采用 Vosko-Wilk-Nussair 局域自旋密度近似(LSDA), 并且引入广义梯度近似(GGA)<sup>[4]</sup>进行修正. 在晶体势的选取上, 是把单胞分割成非重叠的丸盒球, 在球内用球谐函数进行展开, 而在间隙区则采用傅里叶变换精确处理, 所以它在计算的精度上较以前采用交叠的丸盒球填充单胞的原子球近似(ASA)的 LMTO-ASA 方法有了很大提高. FP-LMTO 经检验, 适合于 3d 金属的计算<sup>[5]</sup>. 它相对全势的线性缀加平面波法(FP-LAPW), 赝势法等其他方法而言, 具有速度快、易收敛的特点, 而所得到的计算结果差别却很小.

在我们的自洽计算中, 把铁的 3d, 4s, 4p 轨道作为价轨道进行处理, 而 3p 轨道作为半局域轨道进行处理. 为便于计算和比较, 计算中采用了 Bain 转变(图 1), 可以把 fcc 看作为  $c/a = \sqrt{2}$  的体心四角(bct)结构, 而 bcc 也可以认为是一个  $c/a = 1$  的特殊 bct 结构. 对于 bcc, bct 和 hcp 的不可约布里渊

\* 国家自然科学基金(批准号: 19835050)资助的课题.

区 都把它们划分成  $12 \times 12 \times 12$  的网格,对于这三种结构分别对应着 72,163,133 个不可约布里渊区的  $k$  格点积分.自洽的判据是所计算的总能偏差小

于  $1.0 \times 10^{-6}$  Ry. 由于密度泛函理论仅适用于  $T = 0$  K 下,因此所得到的计算结果也都是在  $T = 0$  K 下的结果.

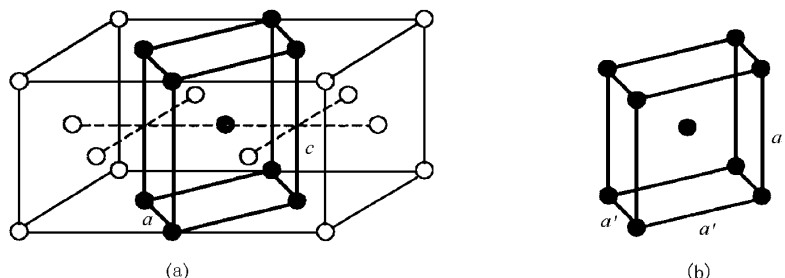


图 1 由 Bain 转变,面心立方和体心立方都可以看成为特殊的体心四方结构 (a) 为面心立方结构中的体心四方结构  $c/a = \sqrt{2}$ ; (b) 为体心立方结构  $c/a = 1$

### 3 结果与讨论

#### 3.1 相稳定性的讨论

由于铁是磁性金属,它可能以铁磁态、反铁磁态及非磁性态存在,所以我们计算了铁的三种结构 (bcc, fcc 和 hcp) 分别在这三种磁性耦合方式下的总能、磁矩与晶胞体积的关系.在计算中,我们还采用的是理想的六角密堆积结构 ( $c/a = 1.633$ ) 代替理论值 ( $c/a = 1.585$ ). 根据我们计算结果的比较,这两种情况下总能的差别可以忽略.图 2 是各种状态下所计算的铁的总能及磁矩随单胞体积的变化情况.由于在单胞体积小于  $60 \text{ au}^3$  时,总能增加得十分迅速,并且这个范围内的总能对于我们讨论各个相的稳定性而言,并没有重要的意义.所以为便于图示,我们在图 2 中只列出了单胞体积变化范围在  $60-90 \text{ au}^3$  情况下的总能、磁矩变化曲线.表 1 是计算得到的平衡体积下的总能、单胞体积、磁矩、体弹性模量以及对比的实验数据.

从图 2 中可以看到 FM-bcc 相的能量极小值远小于其他相的能量极小值,所以对于铁而言,FM-bcc 相是它的基态,这与实际情况是一致的.在此,我们比较了没有引入 GGA 修正的计算结果(图 3).我们发现此时所得到的总能比 GGA 近似的结果高出近  $5 \text{ Ry}$ ,在基态的判断上也错误的认为是 NM-hcp 相,这正是局域自旋密度近似在处理磁性金属时所存在的缺陷.

我们发现 AFM-bcc 相和 NM-bcc 相的平衡体积处的总能分别高于 FM-bcc 相  $32.4$  和  $34.4 \text{ mRy}$ .

由于它们的能量相对 FM-bcc 相太高,所以在常温以下,人们即使在薄膜中也没有发现这两种相的存

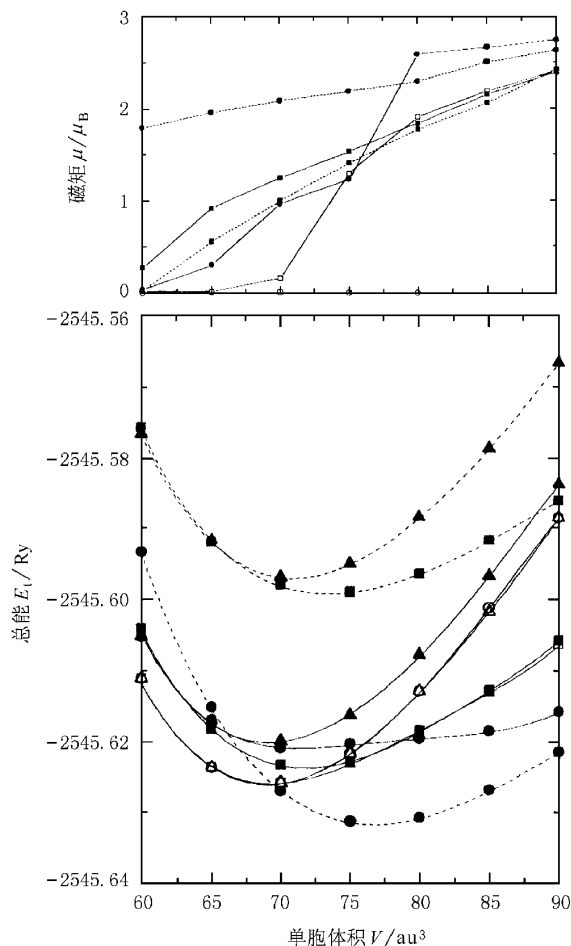


图 2 铁的磁矩  $\mu$ 、总能  $E_t$  与单胞体积  $v$  的变化关系.虚线+实心符号是 bcc 结构,实线+实心符号是 fcc 结构,实线+空心符号是 hcp 结构,方块表示 AFM 耦合,圆点表示 FM 耦合,上三角表示 NM 耦合

表 1 平衡体积下的总能  $E_t$ 、晶胞体积  $V$ 、磁矩  $\mu$ 、体弹性模量  $K$  以及实验数据<sup>[6]</sup>

系统	总能 $E_t/Ry$	平衡体积 $V/au^3$	磁矩 $\mu/\mu_B$	体弹性模量 $K/GPa$
bcc				
AFM	-2545.5991	73.50	1.215	153
FM	-2545.6315	76.69	2.226	178
FM expt		78.94	2.220	172
NM	-2545.5971	70.70	0.000	281
fcc				
AFM	-2545.6236	71.75	1.349	204
AMF expt		76.24	0.75	
FM	-2545.6211	71.40	1.033	152
NM	-2545.6206	69.12	0.000	289
hcp				
AFM	-2545.6260	68.95	0.046	218
FM	-2545.6261	68.78	0.000	296
NM	-2545.6261	68.78	0.000	282
NM expt		70.5K(15 GPa)	0.000	205
NM expt		75.2K(0 GPa)	0.000	

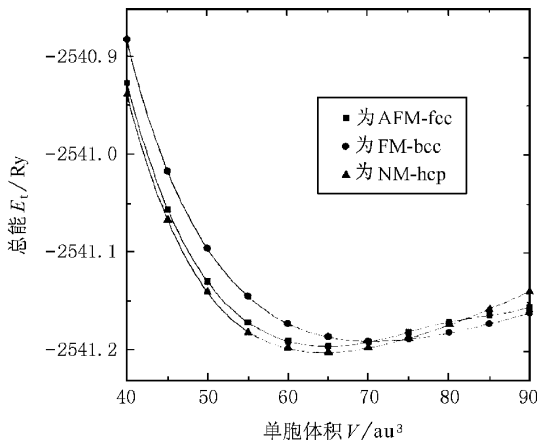


图 3 用局域自旋密度近似(LSDA),对铁的三种典型结构(AFM-fcc,FM-bcc,NM-hcp)计算所得到的结果

在,所以计算 AFM-bcc,NM-bcc 相并没有实际的物理意义.而且我们也不能把 NM-bcc 相与铁处于居里温度以上的顺磁相联系起来,因为  $\alpha$ -Fe 的中子衍射的结果表明,对于铁处于居里温度以上的顺磁相,原子还存在一定大小的磁矩.我们采用计算得到的 AFM-bcc,FM-bcc 和 NM-bcc 的平衡体积的值,计算了保持此体积不变,只改变  $c/a$  值情况下的总能变化曲线(图 4(a)).由图 4(a)中,可以清楚地发现对于 AFM 和 NM 的情况,能量极大值出现在  $c/a =$

1.0(bcc)处,所以在此处的切变模量  $C' < 0$ .也就是说在切应变作用下,AFM-bcc,NM-bcc 相是失稳的.而 FM 曲线在  $c/a = 1.0$ (bcc)处是极小值,因此在切应变作用下,它是稳定的.由此,可以更加肯定地认为, $T = 0$  K 下铁 bcc 基态一定是铁磁性的.从图 2 中可以发现,如果 bcc 结构的铁没有铁磁性相,那么铁的基态将是 NM-hcp 相. Acet 等对铁做了热力学分析,从另一个方面肯定了这个结论<sup>[7]</sup>.我们还发现在晶胞体积小于约  $50 au^3$ ,也就是压强大于约 200 GPa 时,在切应变作用下 FM-bcc 相也是失稳的(图 4(b)).

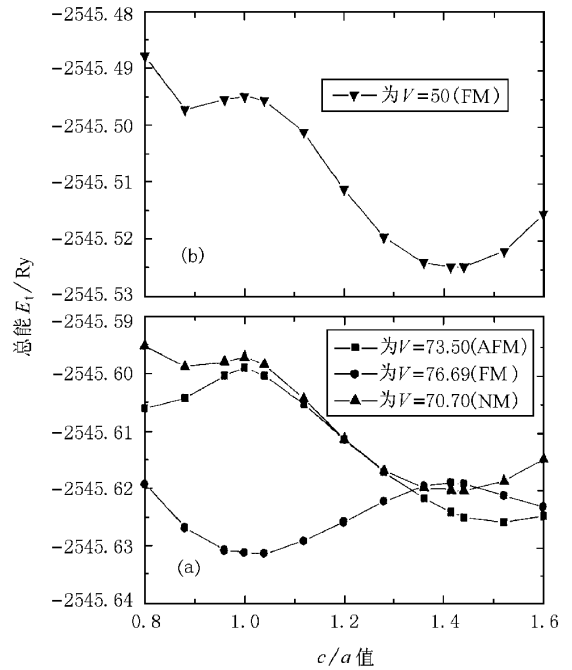


图 4 体积保持不变的情况下,总能  $E_t$  随  $c/a$  值的变化曲线

根据以前的实验结论,我们知道在块体材料中,铁的 fcc 结构只有在  $910-1400^\circ C$  之间,才能以反铁磁性耦合存在.对于 FM-fcc 和 NM-fcc 相,在块体材料中是不存在的.但是近年来人们采用分子束外延的方法把铁生长在 fcc 结构的衬底上,常温下也可以在膜与衬底之间的界面附近得到 fcc 结构的铁,这种 fcc 铁的晶格常量的大小受衬底的影响很大,它的磁性则随它的晶格常量变化而变化.而根据我们的能量-单胞体积图中这几条曲线的交点位置,可以得出这样的结论:在晶格常量  $a_0 < 6.31 au$  时, NM-fcc 相是稳定的,随着  $a_0$  的增大,反铁磁性相成为稳定相;在  $a_0 > 6.80 au$  后,铁磁性相又比反铁磁性相稳定,但总体而言,fcc 结构的能量极小值出现

在  $a_0 = 6.59 \text{ au}$  处, 为反铁磁性耦合, 所以在块体材料中, 更倾向于优先形成这种 fcc 结构. 实验中得到的高温下 AFM-fcc 相的晶格常量正是处于我们计算得到的 AFM-fcc 相稳定的晶格常量范围内, 所以表现为反铁磁性. 我们可以这么认为, 在高温下计算得到的三种 fcc 相的总能曲线变化的趋势与 0 K 下的结果相似, 所以在  $\alpha \rightarrow \gamma$  相变中, 优先形成的是 AFM-fcc 相.

对于 hcp 结构, 计算表明它的非磁性相是基态, 这与实验是相符的. 我们计算得到的 NM-hcp 的平衡体积为  $68.78 \text{ au}^3$ , 小于实验值  $75.23 \text{ au}^3$ . 由于 hcp 结构的铁只能以非磁性态存在于十几个 GPa 的高压下, 所以这里采用的实验值是由高压下的实验值反推倒 0 GPa 时的结果. 由 FM-bcc 与 NM-hcp 的能量曲线交点处的切线斜率, 我们计算得到了  $\alpha \rightarrow \epsilon$  相转变压强为  $18.27 \text{ GPa}$ , 略大于实验值  $15 \text{ GPa}$ . 采

是不存在的. 对于 AFM-hcp 相在单胞体积  $V < 70 \text{ au}^3$  时, 原子没有明显的磁矩; 在  $V > 70 \text{ au}^3$  后, 磁矩则迅速增大. 由于原子间存在着反铁磁性耦合, 使系统的能量降低, 从而 AFM-hcp 相的能量小于 NM-hcp 相, 成为稳定相. 实验上发现, hcp 结构的  $\epsilon\text{-Fe}_{78}\text{Mn}_{22}$  合金, 它的主要结构框架是  $\epsilon\text{-Fe}$ , Mn 只替代某些铁的位置, 常温下它的单胞体积为  $77.25 \text{ au}^3$ , 并表现为反铁磁性. 这个实验结果与上面的结论是相符的.

### 3.2 压强、体弹性模量与晶胞体积的变化关系

图 5 和图 6 是我们计算得到的各相的压强、体弹性模量与晶胞体积的关系曲线. 稳定态下的晶胞体积、体弹性模量列于表 1. 计算得到的晶胞体积, 与实验相比, FM-bcc 和 AFM-fcc 符合得很好, 而 NM-hcp 则偏差较大. 由于实验结果的缺乏, 只有 FM-bcc

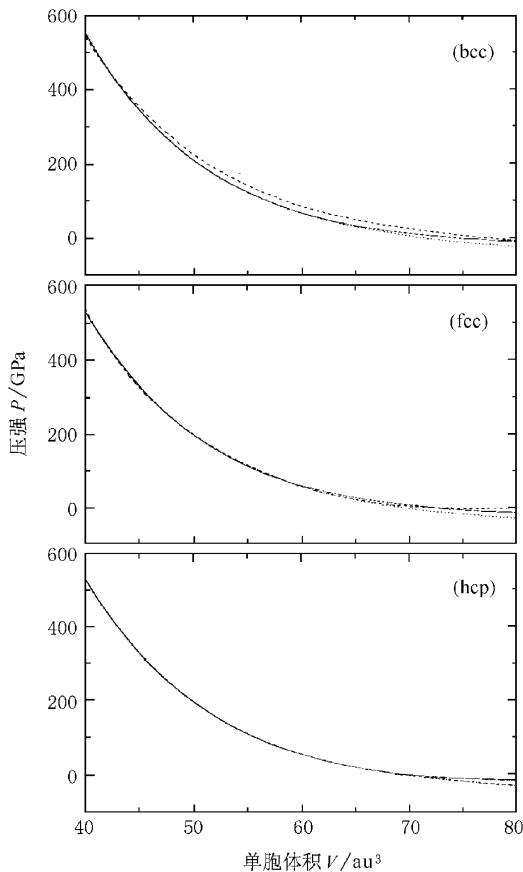


图 5 压强  $P$  与单胞体积  $V$  的关系曲线. 实线是 AFM 相; 虚线是 FM 相; 点线是 NM 相.

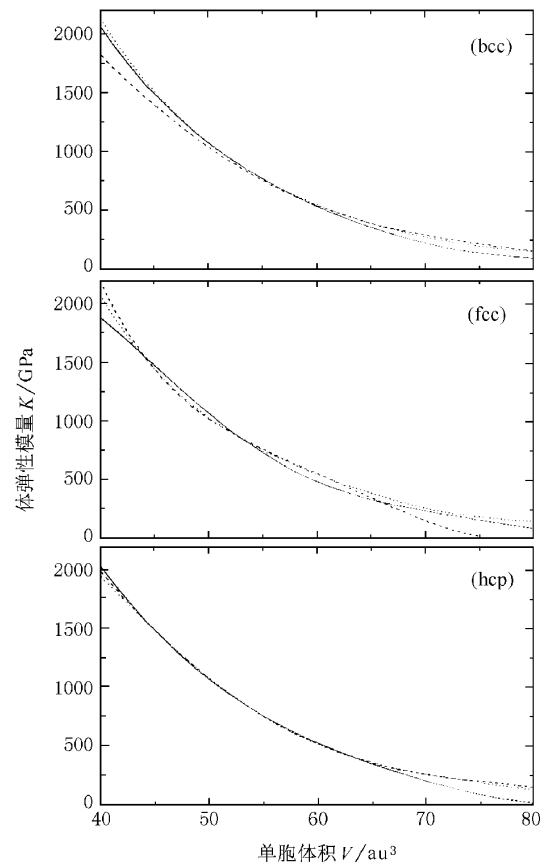


图 6 体弹性模量  $K$  与单胞体积  $V$  的关系曲线. 实线是 AFM 相; 虚线是 FM 相; 点线是 NM 相.

用铁磁性耦合方式来计算 hcp 结构发现所求得磁矩为零, 总能与 NM-hcp 是相同的. 所以这种 FM-hcp 相实际上也就是 NM-hcp 相, 真正的 FM-hcp 相

的体弹性模量可以比较, 理论结果与之符合得还是很好的. 计算结果表明, 晶胞体积随压强增大而减小. 在低压处, 晶胞体积受压强变化的影响较大, 而

在高压处,由于体弹性模量的增大,相同的压强改变量导致的晶胞体积的改变量则相对较小.对比高压下实验测得的 FM-bcc 和 NM-hcp 在部分压强段的数据<sup>[8]</sup>,我们的理论曲线与之误差在 5% 以内.

## 4 结 论

本文采用 FP-LMTO 方法,对铁可能存在的各种相进行了理论计算.得到了它们的磁矩、总能与单胞体积以及总能与  $c/a$  值的变化曲线.并根据能量最小值原理分析了各个相的稳定性,以及磁性耦合机理随晶格常量的变化关系.我们计算得到 FM-bcc

相为铁的基态,而 AFM-bcc 和 NM-bcc 相则是失稳的.即这两种相在 0 K 下,不可能存在于实际中.对于 fcc 结构,实验表明它的三种相都可以存在于薄膜中,它的磁性耦合机理随晶格常量的变化而变化.我们的计算结果表明,在  $a_0 < 6.31$  au 时, fcc 结构表现为非磁性相;在  $6.31 < a_0 < 6.80$  au 时,为反铁磁性相;在  $a_0 > 6.80$  au 时,为铁磁性相.我们计算了铁的  $\alpha \rightarrow \epsilon$  相变压强为 18.27 GPa,略大于实验值.我们还得到了铁的各个相的压强、体弹性模量与单胞体积的变化曲线.对比现有的实验数据,所得到的实验结果与之符合得很好.

- [1] G. Fratucello, O. Donzelli, S. Nannarone, *Hyperfine Interactions*, **120/121**(1999) 267.  
 [2] Y. M. Zhou, W. Q. Zhang, L. P. Zhong, X. L. Nie, D. S. Wang, *J. Magn. Magn. Mater.*, **167**(1997) 136.  
 [3] H. C. Herper, E. Hoffmann, P. Entel, *Phys. Rev.*, **B60**(1999) 3839.  
 [4] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev.*, **B45**(1992) 13244.  
 [5] S. Y. Savrasov, *Phys. Rev.*, **B54**(1996) 16470.

- [6] M. Acet, H. Zahres, E. F. Wassermann, W. Pepperhoff, *Phys. Rev.*, **B49**(1994) 6021; C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*(4th ed.) Wiley, New York, 1971.  
 [7] M. Acet, T. Schneider, E. F. Wassermann, *J. Phys.*, **D5**(1995) C2-105.  
 [8] A. P. Jephcoat, H. K. Mao, P. M. Bell, *J. Geophys. Res.*, **91**(1986) A677; H. K. Mao *et al.*, *J. Geophys. Res.*, **95**(1990), 21737.

# FP-LMTO STUDY OF THE STRUCTURE AND MAGNETISM OF IRON UNDER HIGH PRESSURES\*

ZHAN QING-FENG KONG YONG CHEN ZI-YU LI FA-SHEN

(Ministry of Education Key Laboratory of Magnetism and Magnetic Material, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

(Received 10 May 2000)

## ABSTRACT

Full-Potential-Linear-Muffin-Tin-Orbita(FP-LMTO) method was employed to study the structure and magnetism of iron. The three possible structures of iron were investigated over a range of atomic volumes in three magnetic states respectively. The total energies and magnetic moments in various volumes were obtained. The relations of pressure vs volume and bulk modulus vs volume were deduced also. The structural and magnetic stability of all the possible phases was discussed in different ranges of atomic volume. The  $\alpha \rightarrow \epsilon$  phase transition pressure was evaluated. By comparing our results with the experimental ones, they are in good agreement.

**Keywords** : FP-LMTO, Bain transformation

**PACC** : 7550, 7145N

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19835050).