

高压下有序晶态合金 Fe_3Pt 的低能声子不稳定性及磁性反常

成泰民 张龙燕 孙腾 张新欣 朱林 李林

Low energy phonon instabilities and magnetic abnormalities in ordered crystalline state alloys of Fe_3Pt at high pressure

Cheng Tai-Min Zhang Long-Yan Sun Teng Zhang Xin-Xin Zhu Lin Li Lin

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 146301 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.146301

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.146301>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I14>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

HoVO₄ 相变的高压拉曼光谱和理论计算研究

Study of phase transition of HoVO₄ under high pressure by Raman scattering and ab initio calculations

物理学报.2013, 62(24): 246101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.246101>

平板电极间胶体晶体在电场作用下的各向同性压缩

Isotropic compression of colloidal crystal in electric field between plate electrode

物理学报.2013, 62(17): 176105 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.176105>

镍锰铁氧体纳米线阵列的制备与表征

Preparation and characterization of nickel manganese ferrite

物理学报.2012, 61(9): 097502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.097502>

反铁磁耦合硬磁-软磁-硬磁三层膜体系的不可逆交换弹性反磁化过程

Irreversible exchange-spring processes of antiferromagnetically exchange coupled hard-soft-hard trilayer structures

物理学报.2011, 60(10): 107503 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.107503>

高压下有序晶态合金 Fe₃Pt 的低能声子不稳定性及磁性反常*

成泰民^{1)†} 张龙燕¹⁾ 孙腾¹⁾ 张新欣¹⁾ 朱林²⁾ 李林²⁾

1)(沈阳化工大学数理系, 沈阳 110142)

2)(东北大学理学院, 沈阳 110004)

(2014年12月25日收到; 2015年1月27日收到修改稿)

有序晶态 Fe₃Pt 因瓦合金处于一种特殊的磁临界状态, 这种磁临界状态下体系的晶格动力学稳定性对压力极为敏感. 基于密度泛函理论的第一性原理的投影缀加平面波方法研究了不同晶态合金的 Fe₃Pt 的焓和磁性随压力的变化规律, 结果表明, 在压力小于 18.54 GPa 下, *P4/mbm* 结构是热力学稳定的相. *Pm $\bar{3}m$* 结构、*I4/mmm* 结构和 *DO₂₂* 结构的 Fe₃Pt 在铁磁性坍塌临界压力附近体系的总磁矩急剧下降并具有振荡现象, 且 *I4/mmm* 结构和 *DO₂₂* 结构的 Fe₃Pt 在临界压力附近出现了 Fe1 原子磁矩反转现象. 在 43 GPa 下, *DO₂₂* 结构的 Fe₃Pt 出现了亚铁磁微观磁特性突然增强且伴随着体积突然增大的现象. 在高压下, 对 *Pm $\bar{3}m$* 结构 Fe₃Pt 的晶格动力学计算表明, 压力小于 26.95 GPa 的铁磁态下体系的自发磁化诱导了体系横向声学支声子软化, 表明体系中存在很强的自发体积磁致伸缩. 特别是在铁磁性坍塌临界压力 41.9 GPa 至磁性完全消失的 57.25 GPa 压力区间, 晶格动力学稳定性对压力更加敏感. 压力大于 57.25 GPa 时, 压力诱导了体系声子谱的稳定.

关键词: 铁磁性坍塌临界压力, 软模相变, 第一性原理, Fe₃Pt 晶态因瓦合金

PACS: 63.20.-e, 75.60.Jk, 91.60.Gf, 75.50.Cc

DOI: 10.7498/aps.64.146301

1 引言

富 Fe 的 Fe-Pt 合金与 Fe-Ni 合金虽然都存在因瓦效应. 但 Fe-Pt 合金不同于 Fe-Ni 合金^[1], 首先是宏观上表现为晶格常数和磁矩随组分的变化不同, 在 Fe-Ni 合金明显偏离 Vegard 和 Slater-Pauling 规律, 但是 Fe-Pt 合金中没有这种偏离; 其次是 Fe-Ni 合金中两个带磁性的原子都对体系的磁性有贡献, 并且其价电子巡游性贡献是主要的, 但是在 Fe-Pt 合金中对体系磁性的贡献主要由 Fe 原子承担, 而 Pt 原子具有顺磁性, 并且其磁性主要与价电子的局域性相关联. 因瓦合金的比热表示为 $C_p = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^{3/2}$, 其中第一项是电子比热

贡献, 其系数 $\gamma = \frac{1}{3}\pi^2 k_B^2 N(E_F)$ 在因瓦成分附近明显增大, 这说明因瓦合金的基态结构是不稳定的. 一般就二元合金而言, 材料的结构稳定性与费米能级处的电子态密度 $N(E_F)$ 大小密切相关^[2]. 如果费米能级处于成键态与非成键态的峰谷中, 其基态结构更加稳定, 反之其基态结构可能出现不稳定 (在材料的亚稳相或者马氏体相变相关时, 结构稳定性不服从上述关联判据^[3,4]). Wassermann 等^[5] 对低温下 Fe-Pt 因瓦合金的低温比热的研究说明, 比热的第二项与晶格动力学有关的系数 $\beta = \frac{12}{5}\pi^4 N k_B (1/\Theta_D)^3$ 在因瓦成分附近增大. 这说明因瓦效应越强, 对应的材料的德拜温度 Θ_D 越小. 因此, 对于 Fe-Pt 晶态合金的因瓦效应的研究从晶

* 国家自然科学基金 (批准号: 11374215)、吉林大学超硬材料国家重点实验室开放课题 (批准号: 201304)、中国博士后科学基金 (批准号: 200940501018) 和辽宁省教育厅科学研究项目 (批准号: L2014172) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ctm701212@126.com

格动力学角度分析是非常必要的. 文献[6—9]利用非弹性中子散射测定了Fe-Ni和Fe-Pt因瓦合金的声子散射随温度的变化,发现在居里温度 T_C 以下呈现因瓦效应时,声子出现明显的软化现象.这与因瓦合金的弹性软化是相对应的.文献[6—8]提出因瓦合金的声子软化源于费米能级处有大的电子态密度而引起电子-声子耦合增强.比热的第三项与自旋波激发相关联,其系数 $\delta = 0.113k_B^{5/2}D^{-3/2}$.Ishikawa等[9]在晶态铁磁因瓦合金中发现了自旋波劲度系数的反常行为,即 $D_s \neq D_m$ (D_s 为中子散射测得的自旋波劲度系数, D_m 为磁化强度随温度变化测得的自旋波劲度系数),他们发现在非因瓦合金中 $D_s = D_m$.由此,Ishikawa提出,在因瓦合金中存在随温度升高使磁化强度急剧下降的元激发,除了自旋波以外,还存在另一种激发,称之为“潜藏”激发.文献[10,11]在非晶态因瓦合金中也证实了 $D_s \neq D_m$,而在 $D_s = D_m$ 的合金中都不呈现因瓦效应.文献[12,13]研究非晶态因瓦合金 $Fe_{86}Co_4Zr_{10}$ 广义声子态密度时,发现了低能广义声子谱的软化现象,并彻底否定了晶态因瓦合金的声子软化源于马氏体相变的观点.他们都以电子-声子相互作用解释了这一现象,并进一步指出声子激发也将产生“磁矩效应”.这就预示着“磁振子-声子相互作用”的存在.Wiele等[14]利用非弹性中子散射测量了 $Fe_{72}Pt_{28}$ 因瓦合金不同温度下的声子态密度,发现在7.5 meV附近横向声学支声子 $TA_{[110]}$ 模式的软化现象.

2010年,Gruner等[15]的工作引起了我们的关注,他们利用基于密度泛函理论的第一性原理在常压下计算了 $Fe_3(Ni, Pd, Pt)$ 有序晶态合金的晶格动力学和结构稳定性,但是他们没有进一步研究压力诱导下的铁磁有序的 Fe_3Pt 晶态合金晶格动力学行为及各种性质.为此,我们利用密度泛函理论在高压下对铁磁有序的 Fe_3Pt 晶态合金的各种性质进行了系统的研究,这有助于揭示 Fe_3Pt 晶态合金的因瓦效应起源.

2 计算方法及细节

计算采用了基于密度泛函理论的平面波赝势方法的VASP程序[16—18].电子间的交换关联作用选择基于广义梯度近似的Perdew-Burke-Ernzerhof[19]形式,离子实和价电子之间的相互作用

采用投影缀加平面波[20]方法计算,Fe原子的 $3p^63d^74s^1$ 和Pt原子的 $5d^96s^1$ 作为价电子处理.布里渊区积分采用Monkhorst-Pack方法对布里渊区进行采样,积分网格为 $12 \times 12 \times 12$,对于平面波基函数的截断能量进行了测试,其收敛精度小于 2×10^{-3} eV,并取为600 eV.对原子的弛豫采用一阶的Methfessel-Paxton smearing方法,smearing展宽为0.2 eV,总能的计算采用了Blöchl[21]修正的线性四面体方法以获得更高的精度.电子和离子弛豫的自治收敛标准分别为能量小于 1.0×10^{-6} eV和 1.0×10^{-4} eV,力收敛标准为 -1.0×10^{-7} eV.声子部分的计算采用了 $3 \times 3 \times 3$ 的超胞,布里渊区积分采用Monkhorst-Pack方法对布里渊区进行采样,积分网格为 $2 \times 2 \times 2$.

对于零压下的 $Pm\bar{3}m$ 结构 Fe_3Pt 的横向声学支声子 TA_1 的色散曲线在布里渊区对称点 $M(0.5, 0.5, 0)$ 处出现的虚频,我们利用Phonopy软件[22]处理了体系声子谱虚频.细节如下:相对于原胞 $2 \times 2 \times 1$ 的扩胞后在 XY 平面(即 $[100]$ - $[010]$ 平面)上的Fe原子按虚频对应的极化向量方向做了移动,移至 $0.02159a_0$ (相对于 $2 \times 2 \times 1$ 扩胞后的 $a = b = a_0 = 7.4810 \text{ \AA}$)出现了总自由能最低的结构,此结构对应的空间群为 $P4/m\bar{b}m$.

$I4/m\bar{m}m$ - Fe_3Pt 、面心立方 $L2_1$ 结构的 Cu_2MnAl 晶态合金中分别用Pt替换Al或者Mn,其余位置的Cu与另一原子(Al或者Mn)全部替换成Fe之后的晶态合金 Fe_3Pt , DO_3 - Fe_3Pt , DO_{22} - Fe_3Pt 和 $P4/m\bar{b}m$ - Fe_3Pt 的计算中都统一采用了相同的精度及计算细节,对于平面波基函数的截断能量取为500 eV.但是 $I4/m\bar{m}m$ - Fe_3Pt , $L2_1$ - Fe_3Pt , DO_3 - Fe_3Pt , DO_{22} - Fe_3Pt 和 $P4/m\bar{b}m$ - Fe_3Pt 选用的 k 空间积分网格分别为 $12 \times 12 \times 12$, $10 \times 10 \times 10$, $10 \times 10 \times 10$, $8 \times 8 \times 10$, $8 \times 8 \times 11$.对上述有序晶态合金 Fe_3Pt 的优化后的晶体结构信息见表1.可见,我们的计算结果与文献[23—25]符合得较好,表明我们的计算是可靠的.

上述 Fe_3Pt 晶态合金的结构是诸原子的确定占位结构,并且是已报道的实验与理论计算的结构[23—28].在常压下,上述晶态结构的电子结构及弹性性质已有报道[15],但是高压下的物性计算报道较少,并且在实验上对此晶态结构的物性研究也较少,特别是在高压下的晶格动力学理论研究目前

表1 不同有序晶态合金 Fe₃Pt 的晶体结构、晶格常数、原子位置和磁矩

Table 1. Crystal structures, lattice parameters, atomic positions and magnetic moments of different ordered crystalline alloys Fe₃Pt.

晶体结构	晶格常数/Å	原子位置	磁矩/ $\mu_B \cdot \text{f.u.}^{-1}$
$Pm\bar{3}m$	$a = 3.7409(3.7270^a)$	Fe: $3c(0, 0.5, 0.5)$ Pt: $1a(0, 0, 0)$	Fe: 2.731 (2.67 ^b) Pt: 0.357(0.27 ^b) Tot: 8.549
$I4/mmm$	$a = b = 5.5065, c = 6.9331$ ($a = b = 5.7299, c = 6.3399$) ^c	Fe1: $4e(0, 0, 0.7511)$ Fe2: $8h(0.2507, -0.2507, 0.5)$ Pt: $4d(0.5, 0, 0.25)$	Fe1: 2.690 Fe2: 2.808 Pt: 0.375 Tot: 8.681
$L2_1 (Fm\bar{3}m, \text{Pt 替换 Al})$	$a = 5.9432(5.9611^d)$	Fe1: $8c(0.25, -0.25, 0.25)$ Fe2: $4b(0.5, -0.5, 0.5)$ Pt: $4a(0, 0, 0)$	Fe1: 2.873 F2: 2.632 Pt: 0.523 Tot: 8.901
$L2_1 (Fm\bar{3}m, \text{Pt 替换 Mn})$	$a = 5.9432(5.9611^d)$	Fe1: $4a(0, 0, 0)$ Fe2: $8c(0.25, -0.25, 0.25)$ Pt: $4b(0.5, -0.5, 0.5)$	Fe1: 2.632 Fe2: 2.873 Pt: 0.523 Tot: 8.901
$DO_3(Fm\bar{3}m)$	$a = 5.9426(5.8000^e)$	Fe1: $4b(-0.5, 0.5, 0.5)$ Fe2: $8c(-0.25, -0.25, 0.25)$ Pt: $4a(0, 0, 0)$	Fe1: 2.632 Fe2: 2.873 Pt: 0.523 Tot: 8.901
$DO_{22} (I4/mmm)$	$a = b = 3.6784, c = 7.7281$ ($a = b = 3.540, c = 7.2199$) ^f	Fe1: $2b(0, 0, -0.5)$ Fe2: $4d(-0.5, 0, -0.25)$ Pt: $2a(0, 0, 0)$	Fe1: 2.721 Fe2: 2.698 Pt: 0.335 Tot: 8.452
$P4/mbm$	$a = b = 5.2607, c = 3.7871$ ($a = b = 5.2909, c = 3.7412$)	Fe1: $4h(0.2715, 0.2285, 0.5)$ Fe2: $2d(0.5, 0, 0)$ Pt: $2a(0, 0, 0)$	Fe1: 2.746 Fe2: 2.725 Pt: 0.356 Tot: 8.572

a, 文献 [23]; b, 文献 [24]; c, 文献 [25]; d, 文献 [26]; e, 文献 [27]; f, 文献 [28].

还没有报道过。这是因为不同金属原子按一定配比构成晶态合金时, 往往其原子的占位是概率占位(即随机晶态合金), 对此种概率占位的晶态合金一般采用特殊准随机结构模型 [29-31] 的第一性原理处理。

3 结果与讨论

由图 1 可知, 在 0 GPa 压力下, 立方结构(空间群 $Pm\bar{3}m$) 的晶态合金 Fe₃Pt 在布里渊区的主要对称点 (M) 和线 (Z, Σ, Λ, T, S) 上, 具有铁磁性(考虑电子自旋极化)的 Fe₃Pt 的声子谱出现了虚频。从图 1 (a) 和图 1 (b) 可知, 高频区光学支声子与低频区声子之间出现杂化现象。从声子谱的极化向量分析可知虚频出自横向声学支声子, 在 Λ 线 ($G-R$) 上简并的两支横向声学支声子出现了

小的虚频。声学支声子 TA1 在 M 点处的虚频主要是由面心处的 Fe 之间(即垂直于 $[001]$ 晶向过点 $(0, 0.5, 0.5)$ 的平面上的 Fe 原子之间)相对振动引起的。从图 1 (c) 和图 1 (d) 可知, 不考虑磁性(电子自旋极化)的 $Pm\bar{3}m$ 结构体系的声子谱稳定, 这说明体系中 Fe 原子之间的很强的自发磁化(自旋相互作用)诱导了体系的横向声学支声子软化(出现了虚频)。这一结果与文献 [14] 的非弹性中子散射实验结果相符。

我们按具有软化的横向声学支声子 TA1(M) 的极化向量进行了 Fe 原子的移动(见图 2), 在正格矢空间 $(0, 0.5, 0.5)$ 和 $(1.0, 0.5, 0.5)$ 处的 2 个 Fe 原子沿 $[100]$ 方向相对移动, 而在 $(0.5, 0, 0.5)$ 和 $(0.5, 1.0, 0.5)$ 处的 2 个 Fe 原子沿 $[010]$ 方向相对移动, 从而找出了声子谱稳定的结构。这一结果与文献 [15] 的结果相符。与图 2 比较可知, 扩 $2 \times 2 \times 1$ 后,

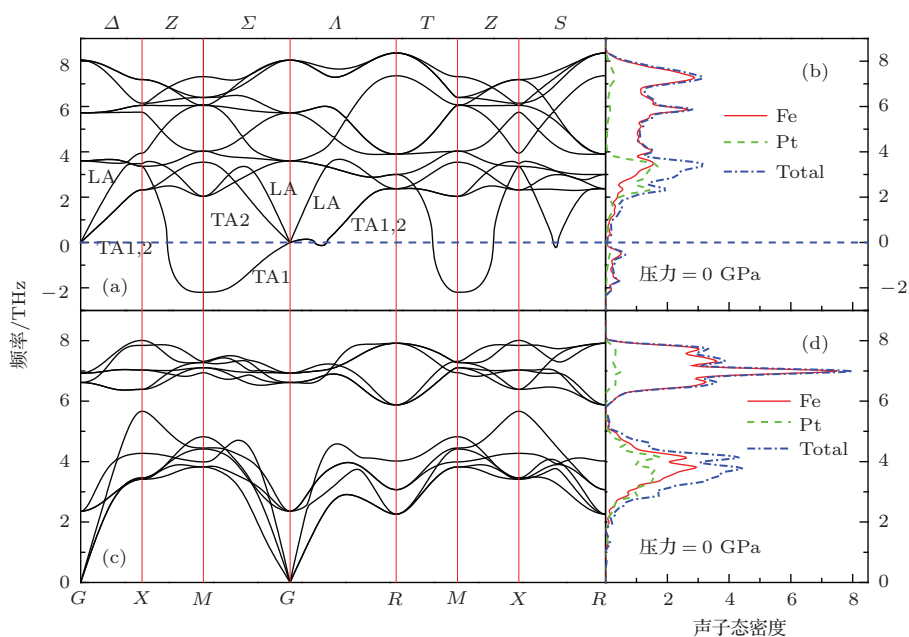


图1 (网刊彩色) 在 0 GPa 下, $Pm\bar{3}m$ 结构 Fe_3Pt 的晶态合金声子谱和对应的声子态密度 (a) 考虑电子自旋极化的体系的声子谱; (b) 对应的声子态密度; (c) 不考虑自旋极化的体系的声子谱; (d) 对应的声子态密度
 Fig. 1. (color online) The phonon spectrum and the corresponding phonon density of states of crystalline alloy Fe_3Pt of $Pm\bar{3}m$ structure at 0 GPa: (a) the phonon spectrum of the system with consideration of electron spin polarization; (b) the corresponding phonon density of states; (c) the phonon spectrum of the system without consideration of electron spin polarization; (d) the corresponding phonon density of states.

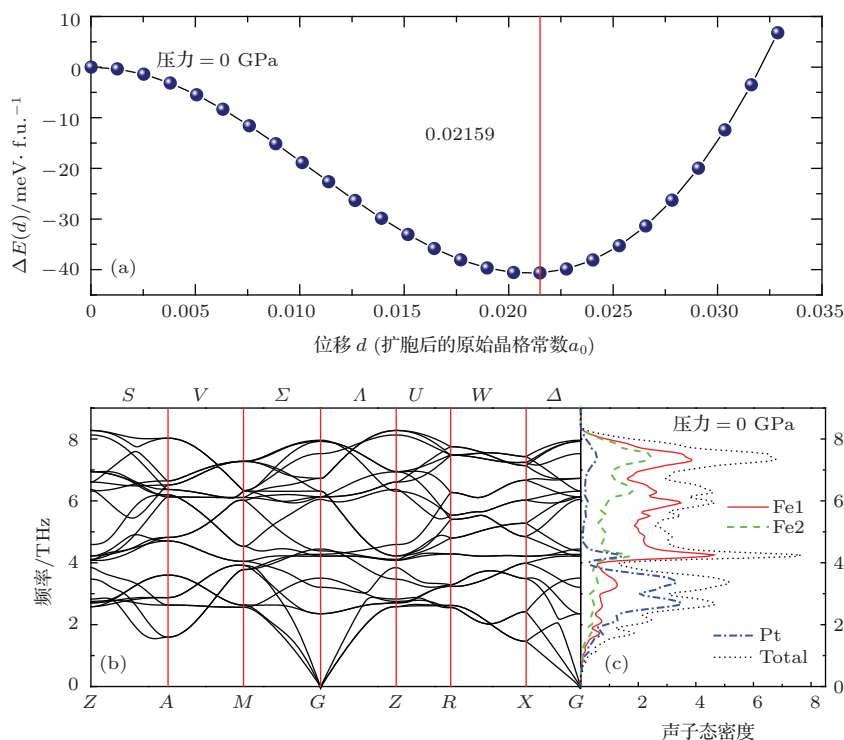


图2 (网刊彩色) 在 0 GPa 下, (a) 沿 M 点的 $TA1(M)$ 软化模式的极化向量移动 $[100]$ - $[010]$ 平面上的 Fe 原子得到的能量演化曲线, (b) $P4/mbm$ 结构 Fe_3Pt 晶态合金的声子谱和 (c) 对应的声子态密度
 Fig. 2. (color online) (a) Energy evolution curve of displacements of moving Fe atoms in plane $[100]$ - $[010]$ along the polarization vector of soft mode $TA1(M)$ of point M at 0 GPa; (b) the phonon spectrum of crystalline alloys Fe_3Pt - $P4/mbm$ structure at 0 GPa; (c) the corresponding phonon density of states at 0 GPa.

在[100]-[010]平面上的Fe按软膜TA1(M)对应的极化向量方向移动至 $d = 0.02159a_0$ 时体系能量最低,对应的新相的结构是具有铁磁性的 $P4/mbm$ 结构(见图2(a)与表1).比较图1(a)和(b)与图2(b)和(c)可知, $P4/mbm$ 结构是0 GPa下声子谱稳定的结构.

为了解压力诱导下的 Fe_3Pt 晶态因瓦合金的晶格动力学稳定性,我们首先研究了体系的焓差随压力的变化规律.从图3可知,压力小于18.54 GPa时, $P4/mbm$ 结构的焓最低,处于热力学稳定状态;压力在18.54—27.27 GPa时, $Pm\bar{3}m$ 结构的焓最低,基态结构稳定;压力在27.27—36.22 GPa时, $P4/mbm$ 结构的焓最低,基态结构稳定;压力在36.22—45.0 GPa范围, $P4/mbm$ 结构、 DO_{22} 结构和 $I4/mmm$ 结构相对于 $Pm\bar{3}m$ 结构的焓差随压力的变化强烈振荡,这一压力区域正好对应不同晶体结构的 Fe_3Pt 晶态合金铁磁性坍塌的临界压力 P_c 附近(见图4).压力在45.0—106.76 GPa时, $I4/mmm$ 结构的焓最低,基态结构最稳定;压力大于106.76 GPa时, DO_{22} 结构的焓最低,处于热力学稳定状态.面心立方 $L2_1$ 结构的 Cu_2MnAl 晶态合金中分别用Pt替换Al或者Mn,余下的位置的Cu与另一原子(Al或者Mn)全部替换成Fe之后的晶态合金 Fe_3Pt , DO_3-Fe_3Pt 的不同压力下形

成焓的计算结果是一样的,而且压力大于3.15 GPa时,随着压力增大,体系相对于 $Pm\bar{3}m$ 结构的焓差也增大,导致体系越来越不稳定.

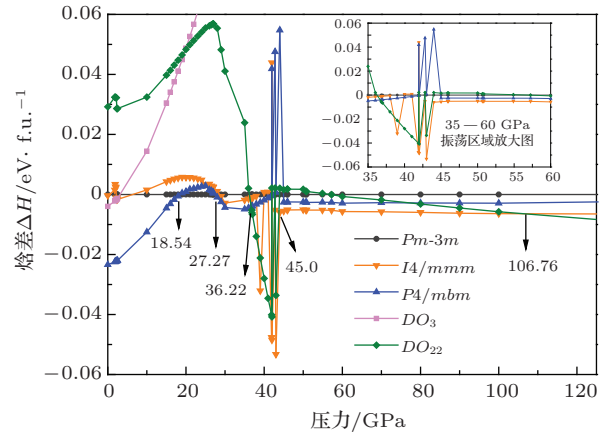


图3 (网刊彩色) 相对于 $Pm\bar{3}m$ 结构的 $I4/mmm$ 结构、 $P4/mbm$ 结构、 DO_3 结构和 DO_{22} 结构的焓差随压力的变化曲线

Fig. 3. (color online) Calculated enthalpy differences of $I4/mmm$, $P4/mbm$, DO_3 , DO_{22} with respect to the $Pm\bar{3}m$ structure of Fe_3Pt as a function of pressure.

从图4可知,在 $Pm\bar{3}m$ 结构、 $I4/mmm$ 结构、 DO_{22} 结构和 $P4/mbm$ 结构的 Fe_3Pt 晶态合金中,Pt原子具有顺磁性对总的磁矩贡献不大,体系的总磁矩主要来自于Fe原子.Fe原子的电子组态为

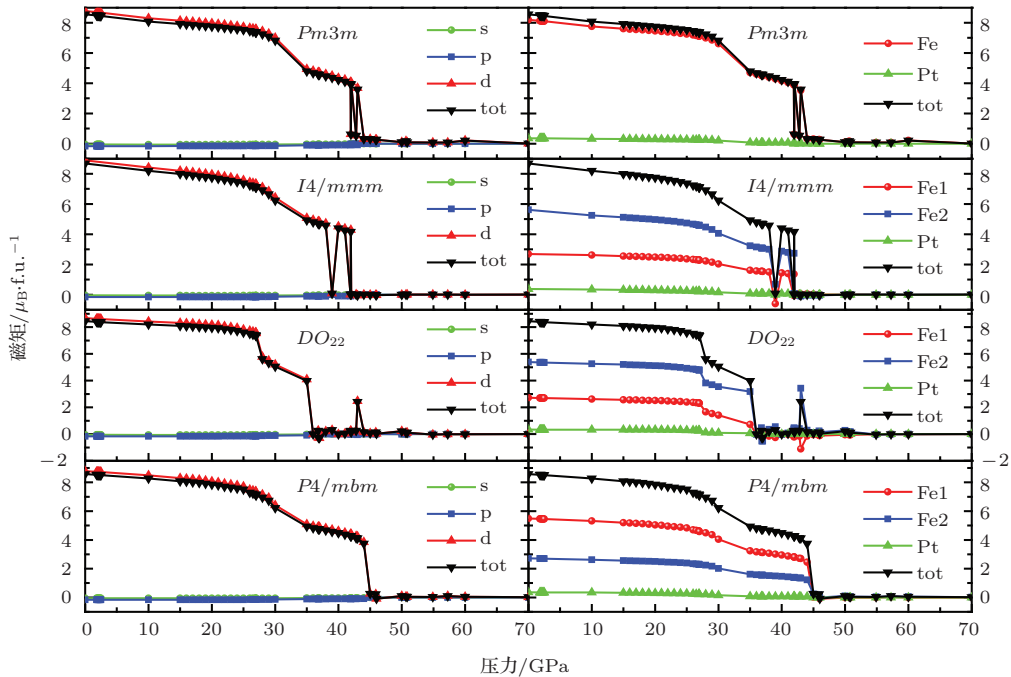


图4 (网刊彩色) $Pm\bar{3}m$ 结构、 $I4/mmm$ 结构、 DO_{22} 结构和 $P4/mbm$ 结构的 Fe_3Pt 的磁矩随压力的变化

Fig. 4. (color online) The magnetic moment of the Fe_3Pt of $Pm\bar{3}m$ structure, $I4/mmm$ structure, DO_{22} structure and $P4/mbm$ structure changing with pressure.

4s¹3d⁷, Pt 的电子组态为 6s¹5d⁹. 因为 Fe 原子的 3p⁶ 和 Pt 原子的 5p⁶ 填满了 p 轨道, 所以, Fe₃Pt 体系中 p 轨道电子具有抗磁性. 而且, 3s¹ 与 6s¹ 对体系磁矩的贡献也具有抗磁性, 所以体系总磁矩小于 Fe 的 3d⁷ 和 Pt 的 5d⁹ 的磁矩贡献之和. 因为 Pt 的 5d⁹ 中未满壳层电子中没配对的电子只有 1 个, 这个电子对 Pt 原子磁矩的贡献是正的但不大, 然而绝对值大于 s 轨道和 p 轨道电子贡献, 从而 Pt 原子的磁矩表现为顺磁性. 从图 4 可知, *Pm*3̄*m* 结构的 Fe₃Pt 的铁磁性坍塌临界压力在 41.9 GPa 附近, 体系的磁矩急剧下降且存在振荡现象. *I4/mmm* 结构的 Fe₃Pt 的临界压力在 39 GPa 附近, 体系的磁矩急剧下降且存在振荡现象, 在 39 GPa 压力下 *I4/mmm* 结构的 Fe₃Pt 出现了亚铁磁性微观磁特性, 在此压力下 Fe1 原子的磁矩为 -0.601 μ_B (即 Fe1 原子磁矩方向发生反转) 而 Fe2 原子的磁矩 0.342 μ_B, 从而导致了体系总磁矩急剧下降 (见表 2). *DO*₂₂ 结构的 Fe₃Pt 的临界压力在 36 GPa 附近, 体系的磁矩急剧下降. *DO*₂₂ 结构的 Fe₃Pt 在 36.8, 36.85, 39 GPa 下也出现了亚铁磁微观磁结构, 但是出现了随压力的变化磁矩交替反转的

现象 (见表 3), 这说明在临界压力附近 *DO*₂₂ 结构 Fe₃Pt 的微观磁结构对压力非常敏感. 在 43 GPa 下, 亚铁磁性微观磁特性非常明显, Fe1 原子的磁矩为 -1.115 μ_B 而 Fe2 原子的磁矩 1.712 μ_B 且 Pt 原子磁矩为 0.1 μ_B, 并伴随着体积突然增大的现象 (见表 3). 这与在此压力下出现亚铁磁态微观磁特性突然增大相对应, 因此, 我们认为在此压力下自发磁化诱导了亚铁磁态磁有序结构, 并伴随着很大的自发体积磁致伸缩, 引起了原胞的体积膨胀. 在 43 GPa 附近, *DO*₂₂ 结构的 Fe₃Pt 的磁体积反常与微观磁结构从铁磁态转变为亚铁磁态相对应, 这一转变过程中 Fe1 的磁矩出现了反转. 因为有序晶态合金 Fe₃Pt 的磁性主要源于具有局域性的价电子^[1], 根据 Heisenberg 的铁磁自旋交换作用理论可知, Fe1 与 Fe2 的磁矩反向时的体系能量大于磁矩同向时的体系能量, 铁磁交换积分常数又与磁性原子间的距离相关, 所以体系从铁磁态突然转变为亚铁磁态 (Fe1 的磁矩突然反转) 时, 体系体积的膨胀能够降低体系的总能量, 使得体系稳定. *P4/mbm* 结构的 Fe₃Pt 的临界压力在 45 GPa 附近, 体系的磁矩急剧下降且没有出现强烈的振荡现象.

表 2 不同压力下 *I4/mmm* 结构 Fe₃Pt 晶态合金的各原子的平均磁矩、原胞总磁矩、原胞体积

Table 2. The average magnetic moment of atoms, total magnetic moment and volume of primitive cell of crystalline alloys Fe₃Pt of *I4/mmm* structure at the different pressures.

<i>I4/mmm</i>	36 GPa	36.8 GPa	36.85 GPa	39 GPa	43 GPa
Fe1 的平均磁矩/μ _B	1.571	1.541	1.539	-0.601	0.041
Fe2 的平均磁矩/μ _B	1.574	1.542	1.540	0.342	-0.048
Pt 的平均磁矩/μ _B	0.076	0.073	0.073	-0.001	0.001
总磁矩/μ _B ·f.u. ⁻¹	4.795	4.698	4.693	0.081	-0.053
原胞体积/Å ³	43.47	43.325	43.32	41.905	41.475

表 3 不同压力下 *DO*₂₂ 结构 Fe₃Pt 晶态合金的各原子的平均磁矩、原胞总磁矩、原胞体积

Table 3. The average magnetic moment of atoms, total magnetic moment and volume of primitive cell of crystalline alloys Fe₃Pt of *DO*₂₂ structure at the different pressures.

<i>DO</i> ₂₂	36 GPa	36.8 GPa	36.85 GPa	39 GPa	43 GPa
Fe1 的平均磁矩/μ _B	0.01	-0.22	0.255	-0.256	-1.115
Fe2 的平均磁矩/μ _B	-0.01	0.238	-0.264	0.278	1.712
Pt 的平均磁矩/μ _B	0	-0.003	0.003	-0.004	0.100
总磁矩/μ _B ·f.u. ⁻¹	-0.009	0.253	-0.27	0.296	2.408
原胞体积/Å ³	42.07	42.040	42.02	41.890	42.600

从图5—图9可知, $Pm\bar{3}m$ 结构的 Fe_3Pt 晶态合金的铁磁性坍塌临界压力41.9 GPa附近, 低能声子谱极不稳定. 压力在 $0\text{ GPa} \leq P < 26.95\text{ GPa}$ 和 $36.85\text{ GPa} \leq P < 41.9\text{ GPa}$ 区间时(见图5—图7), 体系的横向声学支声子TA1出现了虚频. 压力在 $42.8\text{ GPa} \leq P < 45.75\text{ GPa}$, $45.9\text{ GPa} \leq P \leq 46.7\text{ GPa}$, $46.9\text{ GPa} \leq P < 50.6\text{ GPa}$, $50.9\text{ GPa} \leq P \leq 54.8\text{ GPa}$ 时, 体系甚至出现了纵向声学支声子和低能光学支声子软化现象(见图6—图8). $54.9\text{ GPa} \leq P \leq 57.2\text{ GPa}$ 时, 体系的低能声子出现了虚频. 但是在 $26.95\text{ GPa} \leq P \leq 36.8\text{ GPa}$, $41.95\text{ GPa} \leq P \leq 42.7\text{ GPa}$, 45.8 GPa , 46.8 GPa , $50.65\text{ GPa} \leq P < 50.85\text{ GPa}$, 54.85 GPa 压力区间和压力点上, 体系的声子谱稳定(见图6—图9). 压力大于等于57.25 GPa时, 体系的磁性完全消失且声子谱稳定. 上述变化规律与 $Pm\bar{3}m$ 结构的 Fe_3Pt 晶态合金的磁矩随压力的变化规律相对应. 对于高压下没有考虑磁性的 $Pm\bar{3}m$ 结构的 Fe_3Pt 晶态合金的声子谱, 我们的计算结果表明, 体系的声子谱始终稳定且其稳定性与所施加的压

力无关. 这说明具有磁性的 $Pm\bar{3}m$ 结构的 Fe_3Pt 晶态合金处于一种特殊的磁临界状态, 这种临界状态极不稳定, 使得体系声子谱对压力非常敏感, 特别是在铁磁性坍塌临界压力附近. 我们认为压力小于26.95 GPa时体系很强的自发体积磁

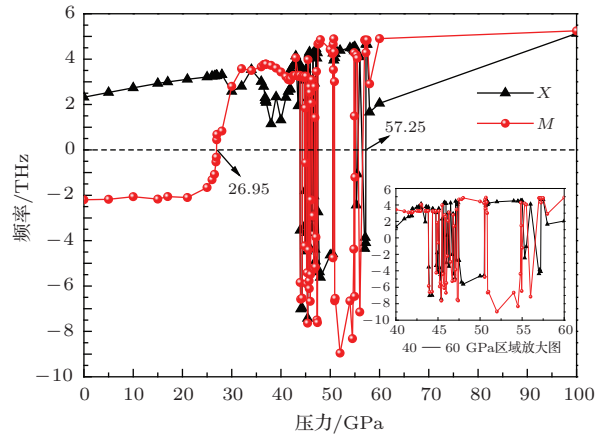


图5 (网刊彩色) $Pm\bar{3}m$ 结构 Fe_3Pt 晶态合金的低能声子在布里渊区主要对称点(X和M点)上随压力的变化曲线
Fig. 5. (color online) The low energy phonon of crystalline alloy Fe_3Pt of $Pm\bar{3}m$ structure in the main symmetry points (points X and M) in the Brillouin zone changing with pressure.

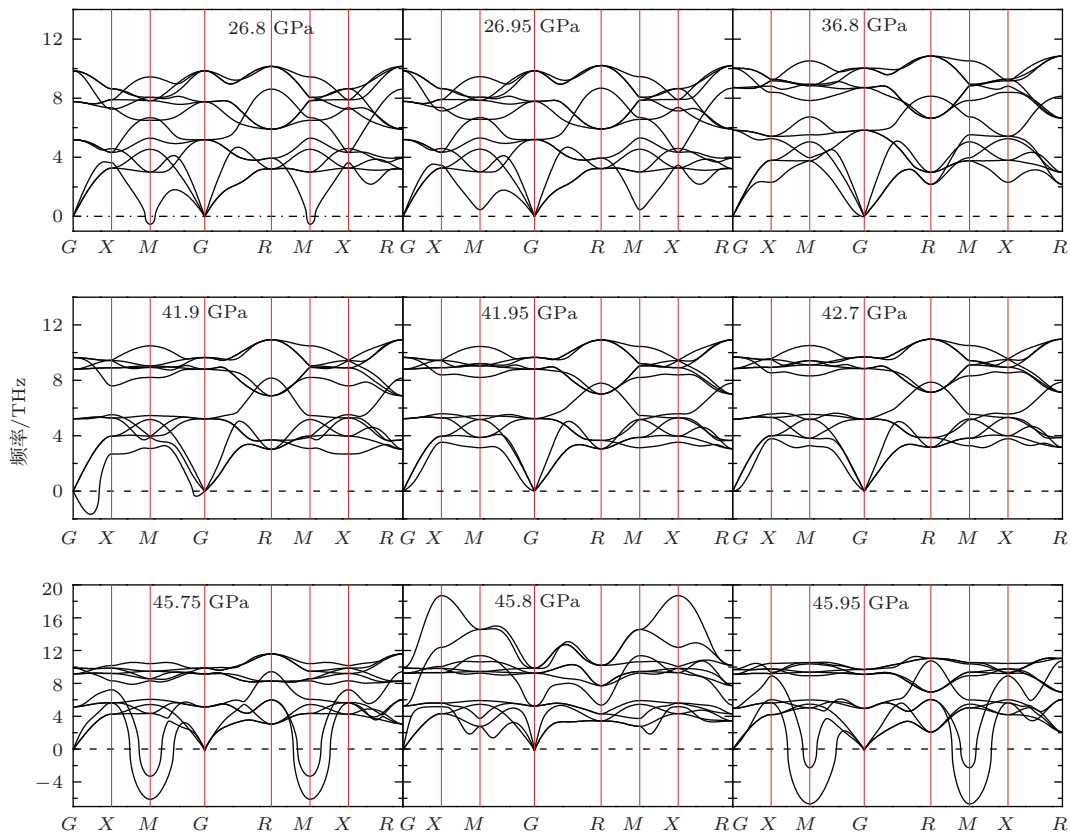


图6 (网刊彩色) $Pm\bar{3}m$ 结构 Fe_3Pt 晶态合金在不同压力下的声子谱

Fig. 6. (color online) The phonon spectrum of crystalline alloys Fe_3Pt of $Pm\bar{3}m$ structure at different pressures.

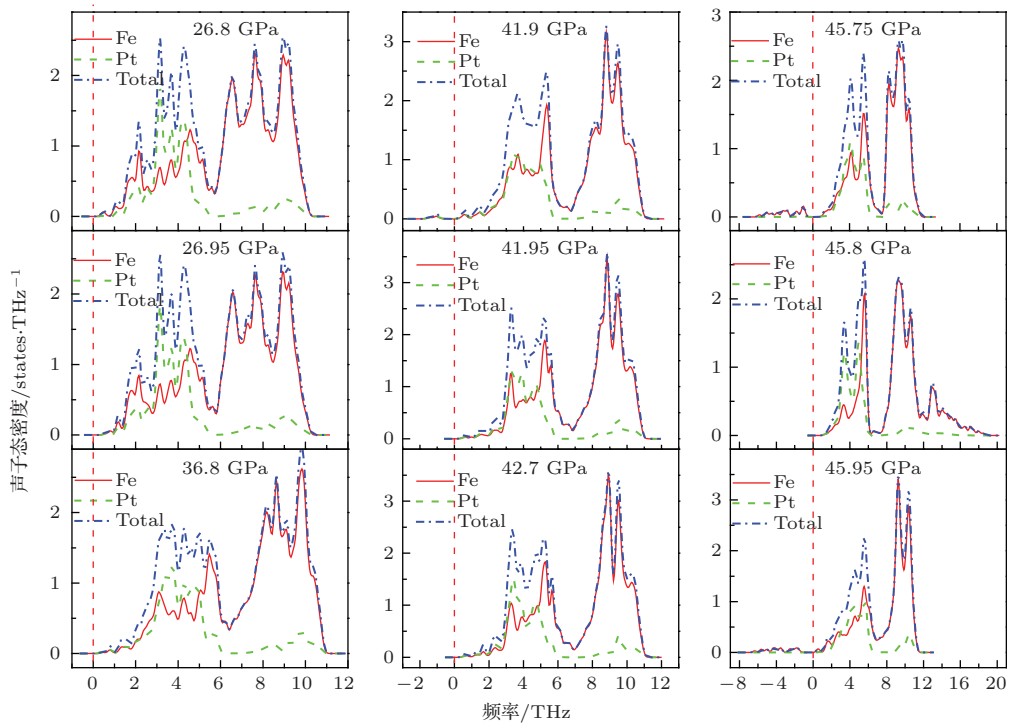


图7 (网刊彩色) $Pm\bar{3}m$ 结构 Fe_3Pt 晶态合金在不同压力下的声子态密度

Fig. 7. (color online) The phonon density of states of crystalline alloys Fe_3Pt of $Pm\bar{3}m$ structure at different pressures.

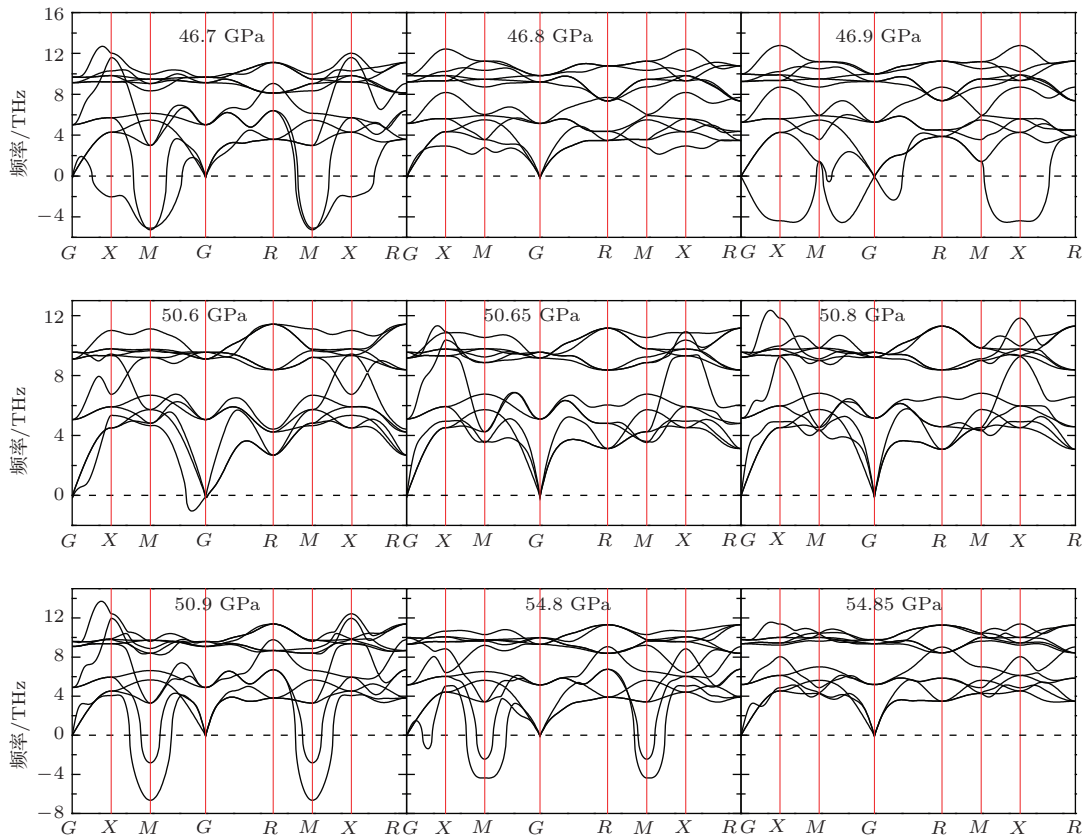


图8 (网刊彩色) $Pm\bar{3}m$ 结构 Fe_3Pt 晶态合金在不同压力下的声子谱

Fig. 8. (color online) The phonon spectrum of crystalline alloys Fe_3Pt of $Pm\bar{3}m$ structure at different pressures.

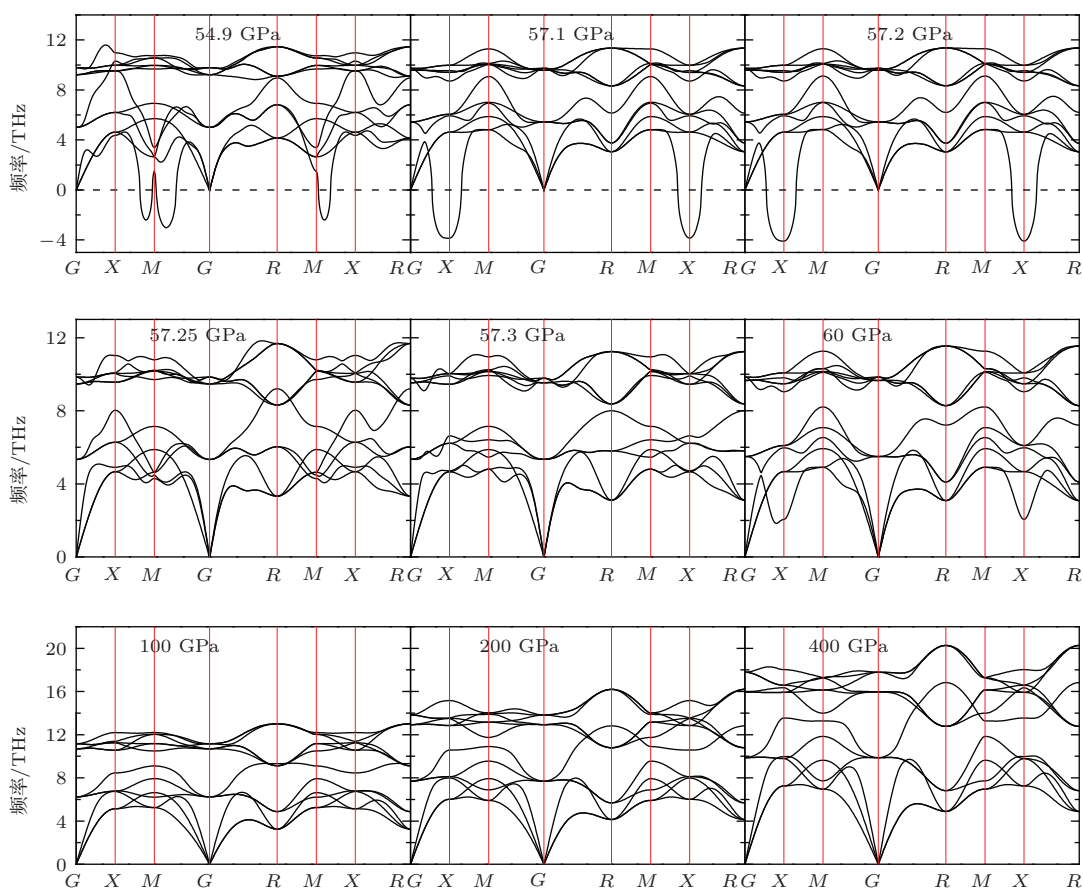


图9 (网刊彩色) $Pm\bar{3}m$ 结构 Fe_3Pt 晶态合金在不同压力下的声子谱

Fig. 9. (color online) The phonon density of states of crystalline alloys Fe_3Pt of $Pm\bar{3}m$ structure at different pressures.

致伸缩诱导了横向声学支声子的软化. 压力小于 26 GPa 时 (见图 5), 虽然体系具有很强的铁磁性, 但是体系的磁矩随压力增大呈线性缓慢减小 (见图 4), 从而减弱了自发体积磁致伸缩效应, 这导致了横向声学支声子 TA1 在布里渊区主要对称点 M 的虚频也逐渐减弱. 在 $26 \text{ GPa} \leq P < 26.95 \text{ GPa}$ 很窄的压力区间 (见图 5), 随压力的增大, M 点的横向声学支声子 TA1 的虚频迅速减小, 这说明在此压力区间, 压力驱使体系动力学稳定的速率比自发磁化驱使体系的动力学不稳定的速率快, 从而体系表现出迅速趋于稳定. $26.95 \text{ GPa} \leq P \leq 36.8 \text{ GPa}$ 时, 压致效应与自发体积磁致伸缩效应的联合作用使得体系的诸原子达到了动力学稳定平衡状态, 从而导致晶格动力学稳定. $36.85 \text{ GPa} \leq P < 41.9 \text{ GPa}$ 时, 压力的作用下自旋耦合作用减弱使得体系的诸原子又处于动力学不稳定平衡状态, 从而横向声学支声子出现了虚频. 由文献 [1] 可知, 随着压力的增大, 体系的居里温度逐渐减小, 由基于局域电子模型的外斯-海森伯密度泛函平均

场理论可知, 由于居里温度正比于自旋交换耦合作用 (交换积分) J_0 和原子自旋磁矩的统计平均值的平方 $\langle s \rangle^2$ (即 $T_C = 2 \langle s \rangle^2 J_0 / (3k_B)$), 因此, 在 $36.85 \text{ GPa} \leq P < 41.9 \text{ GPa}$ 范围, 随压力的增大交换积分 J_0 减小, 从而又导致体系诸原子处于动力学不稳定平衡状态, 表现出横向声学支声子出现了虚频. $41.95 \text{ GPa} \leq P \leq 57.2 \text{ GPa}$ 区间, 体系声子谱的稳定与不稳定交替出现 (见图 5—图 9), 且声子谱的稳定的压力区间非常窄, 这说明在此铁磁性坍塌的临界压力到体系磁性完全消失的压力区间, 体系的磁结构对压力非常敏感, 从而导致了上述现象. 压力在 45.8 GPa 下, 体系高频光学支声子频率突然变大 (见图 6 和图 7), 且声子谱稳定. 这说明, 在此压力下体系的弹性性质也会突然变强, 而且这一贡献主要源自面心处的 Fe 原子的贡献. 压力大于 57.25 GPa 时, 体系的诸原子磁矩完全消失, 与不考虑磁性时一样, 体系出现了声子谱稳定 (见图 9).

4 结 论

通过高压下对有序 Fe₃Pt 晶态因瓦合金的磁性、晶格动力学、软模相变的第一性原理计算, 得到如下结论: 1) 有序 Fe₃Pt 晶态合金在铁磁性坍塌临界压力附近体系的微观磁结构对所施加的压力非常敏感, 且体系的磁矩急剧下降, 在铁磁性坍塌临界压力点附近, 对于 $Pm\bar{3}m$ 结构 Fe₃Pt 的声子谱计算结果也对压力非常敏感, 体系的声子谱的稳定性与不稳定性交替出现, 而对应压力下, 不考虑磁性的 $Pm\bar{3}m$ 结构的声子谱没有出现软化现象, 这说明体系的磁性变化对体系声子谱软化起决定作用; 2) 较强的铁磁态下 (压力小于 26.95 GPa) 的 $Pm\bar{3}m$ 结构 Fe₃Pt 出现了横向声学支声子 TA1 软化, 这源于体系的很强的自发体积磁致伸缩, 这一结果与非弹性中子散射实验的结果相符, 在 $Pm\bar{3}m$ 结构 Fe₃Pt 中, 横向声学支声子 TA1 软化的相变驱动力与体系的磁振子-声子耦合密切相关, 而且在零压下, 按 TA1(M) 模式声子的极化向量移动面心处对应 Fe 原子得到的 $P4/mbm$ 结构具有动力学稳定的特性, 也是热力学稳定相; 3) DO_{22} 结构在临界压力附近的不稳定的磁性和在 43 GPa 下亚铁磁微观磁特性突然增强所伴随的原胞体积突然增大也与体系在此压力下的自发磁化密切相关; 4) Fe₃Pt 晶态因瓦合金的自旋交换作用也对压力很敏感, 自旋交换作用与配位场的竞争直接影响到体系中 Fe 原子 3d 电子的占据情况, 从而导致高自旋态与低自旋态的竞争. 因此, 我们认为对于晶态因瓦合金, 考虑电子-磁振子-声子耦合研究其因瓦效应产生机理是可行的途径.

参考文献

- [1] Nataf L, Decremps F, Gauthier M, Canny B 2006 *Phys. Rev. B* **74** 184422
- [2] Xu J H, Oguchi T 1987 *Phys. Rev. B* **35** 6940
- [3] Ravindran P, Subramoniam G, Asokamani R 1996 *Phys. Rev. B* **53** 1129

- [4] Ravindran P, Asokamani R 1994 *Phys. Rev. B* **50** 668
- [5] Wassermann E F, Schubert N, Kktner J, Rellinghaus B 1995 *J. Magn. Magn. Mater.* **140–144** 229
- [6] Endoh Y 1979 *J. Magn. Magn. Mater.* **10** 177
- [7] Tajima K, Endoh Y, Ishikawa Y 1976 *Phys. Rev. Lett.* **37** 519
- [8] Noda Y, Endoh Y 1988 *J. Phys. Soc. Jpn.* **57** 4225
- [9] Ishikawa Y, Onda S, Tajima K 1979 *J. Magn. Magn. Mater.* **10** 183
- [10] Xianyu Z, Ishikawa Y, Onodera S 1982 *J. Phys. Soc. Jpn.* **51** 1799
- [11] Xianyu Z, Ishikawa Y, Fukunaga T, Watanabe N 1985 *J. Phys. F: Met. Phys.* **15** 1799
- [12] Lu Z C, Xianyu Z, Li J Z, Kang J, Ye C T, Li Z Q, Shen B G 1995 *J. Magn. Magn. Mater.* **140–144** 219
- [13] Xianyu Z, Li J Z, Lu Z C, Kang J, Ye C T, Li Z Q 1995 *Physica B* **213–214** 535
- [14] Wiele N, Franz H, Petry W 1999 *Physica B* **263–264** 716
- [15] Gruner M E, Adeagbo W A, Zayak A T, Hucht A, Entel P 2010 *Phys. Rev. B* **81** 064109
- [16] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [17] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [18] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [19] Perdew J P, Burke S, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [20] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [21] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [22] Togo A, Oba F, Tanaka I 2008 *Phys. Rev. B* **78** 134106
- [23] Meshnikov A, Tarnkzi T, Krhn E 1975 *Phys. Stat. Sol. (a)* **28** K85
- [24] Whl M, Sandratskii L M, Kibler J 1995 *J. Magn. Magn. Mater.* **140–144** 225
- [25] Nakata Y 2003 *Mater. Trans.* **44** 1706
- [26] Kunzler J V, Grandi T A, Schreiner W H, Pureur P, Brandao D E 1980 *J. Phys. Chem. Solids* **41** 1023
- [27] Ilyushin A S, Wallace W E 1976 *J. Solid State Chem.* **17** 385
- [28] Dasgupta A, Horton J A, Liu C T 1984 *High Temp. Alloys: Theory Des. [Proc. Conf.]* 115
- [29] Zunger A, Wei S H, Ferreira L G, Bernard J E 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 353
- [30] Abrikosov I A, Simak S I, Johansson B 1997 *Phys. Rev. B* **56** 9319
- [31] van de Walle A, Tiwary P, de Jong M, Olmsted D L, Asta M, Dick A, Shin D, Wang Y, Chen L Q, Liu Z K 2013 *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* **42** 13

Low energy phonon instabilities and magnetic abnormalities in ordered crystalline state alloys of Fe₃Pt at high pressure*

Cheng Tai-Min^{1)†} Zhang Long-Yan¹⁾ Sun Teng¹⁾ Zhang Xin-Xin¹⁾ Zhu Lin²⁾ Li Lin²⁾

1) (Department of Mathematics and Physics, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

2) (College of Sciences, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

(Received 25 December 2014; revised manuscript received 27 January 2015)

Abstract

The ordered crystalline Fe₃Pt invar alloy is in a special magnetic critical state under which the lattice dynamic stability of the system is extremely sensitive to the external pressure. Using projection augmented plane wave method based on the density functional theory, we calculate the dependences of enthalpy and magnetism of different crystalline alloys of Fe₃Pt on external pressure. The results reveal that the *P4/mbm* structure is thermodynamically stable under pressures below 18.54 GPa. The total magnetic moments of *Pm $\bar{3}$ m*, *I4/mmm* and *DO₂₂* structures decrease rapidly and oscillate near the ferromagnetic collapse critical pressure. Furthermore in *I4/mmm* and *DO₂₂* structures the atomic magnetic moment of Fe1 reverses near the critical pressure. At a pressure of 43 GPa, the micro-ferrimagnetic property in *DO₂₂* structure becomes apparently strengthened while its volume increases rapidly. The lattice dynamic calculation shows that the spontaneous magnetization of the system in ferromagnetic states induces the softening of the transverse acoustic phonon TA1(*M*) in the Fe₃Pt of *Pm $\bar{3}$ m* structure, and there exists a strong spontaneous volume magnetostriction at pressures below 26.95 GPa. Especially, in the pressure range between the ferromagnetic collapse critical pressure 41.9 GPa and the magnetism completely disappearing pressure 57.25 GPa, the lattice dynamic stability is more sensitive to the pressure. The pressure induces the stability of the phonon spectrum of the system at pressures above 57.25 GPa.

Keywords: ferromagnetic collapse critical pressure, soft mode phase transitions, first principles, crystalline invar alloy Fe₃Pt

PACS: 63.20.-e, 75.60.Jk, 91.60.Gf, 75.50.Cc

DOI: 10.7498/aps.64.146301

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11374215), the Open Project of State Key Laboratory of Superhard Materials (Jilin University, China) (Grant No. 201304), the Scientific Research Foundation of the China Postdoctor Program (Grant No. 200940501018), and the Scientific Study Project from Liaoning Ministry of Education, China (Grant No. L2014172).

† Corresponding author. E-mail: ctm701212@126.com