

VPd₃ 是巡游电子弱铁磁体吗?

徐 建 华

(中国科学院上海冶金研究所)

1984年12月28日收到

提 要

用自洽 LMTO 方法计算了 VPd₃ 化合物(Cu₃Au 结构)的电子结构及 XPS 谱.

计算所得状态密度与 Williams 等人^[1]的结果是一致的. 然而,与他们预言 VPd₃ 是具有 1.4 μ_B 磁矩的铁磁体结果不同,由电子结构算得的 Stoner 参量为 1.04,表明它很可能是一种巡游电子弱铁磁体. 这与 Burmester 等人^[2]在低温下未测得 VPd₃ 有任何铁磁序的结果的分歧尚待讨论.

近来,为解释合金磁性 Williams 等人^[1]提出了一个与通常 Stoner 模型不同的,共价磁性 (covalent magnetism) 理论,认为由于两种不同取向自旋的能带作非刚性移动的结果产生磁矩;预言 VPd₃ 化合物 (Cu₃Au 结构) 是铁磁的,具有 1.4 μ_B 的磁矩. 这促使人们有兴趣进一步研究它的磁性. Burmester 及 Sellmyer^[2] 在直到 1.6K 低温下测量了多晶 VPd₃ 及 NbPd₃ (TiAl₃ 结构) 样品的低场磁化率及高场磁化强度,没有找到任何磁有序或交换增强作用的迹象. 这个实验与理论的差别,他们猜想是由于 V 原子在两种不同结构的晶体中局域环境不同所造成的. Jaswal^[3] 用 OLCAO 方法计算了两种晶体结构 (TiAl₃ 及 Cu₃Au 结构) VPd₃ 的电子结构,它们彼此间很相似,给出 Fermi 能级处的态密度值为 $2.59(\text{eV}\cdot\text{cell})^{-1}$, Stoner 因子为 0.5. 因而,认为 VPd₃ 化合物不会出现磁有序. 同时,值得注意的是有相同结晶结构的 VPt₃ 合金却是一种弱铁磁体^[4].

本文报告了用半相对性自洽 LMTO 方法^[5]计算所得 VPd₃ 化合物(Cu₃Au 结构)的电子结构. 计算中采用了原子球近似 (ASA), 对于 V 及 Pd 原子的 Wigner-Seitz 半径分别为 2.80 及 2.86 au, 与它们各自的纯金属相应值相近. 顺磁及铁磁态计算中分别使用 Hedin-Lundqvist^[6] 及 Gunnarson-Lundqvist^[7] 形式的交换-关联势,在每次迭代中计算过所有的电子,在铁磁态计算中,相应于自旋向上及自旋向下态的初始势场各有 $\pm 5\text{mRy}$ 的移动(相应于 $\pm 1100\text{ T}$),在迭代过程中不加外场,计算取简立方 $1/48$ 简约 Brillouin 区内 35 个 k 均匀网格点;态密度计算中使用 k 空间内带权的直方图方法.

既不同于文献[1]也不同于文献[2]及[3],我们的结果表明:VPd₃ 也许为一种类似于 ZrZn₂ 及 Ni₃Al 化合物的巡游电子弱铁磁体. 对于化合物的铁磁性,根据 Jarlborg 及 Freeman^[8] 推广的 Stoner 判别标准,计算所得 Stoner 参数为 1.04,此值十分接近于 ZrZn₂ 的值,且由表 1 可知它的主要贡献来自于 V 原子. 这是与 V 的部分状态密度在总态密度中占主要贡献直接相联系的(表 2 及图 1). 计算所得状态密度的一般特征与文献[1]及

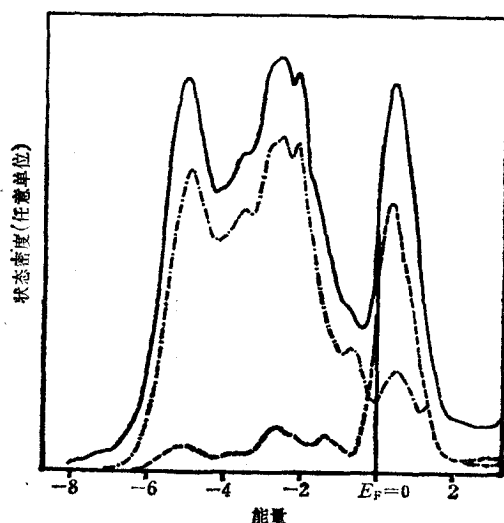
表1 归一交换-关联能量积分 I_{ii} (Ry)

	I_s	I_p	I_d	$n_i S_i$	S_{tot}
V	0.049	0.055	0.031	0.98	1.04
Pd	0.037	0.047	0.027	0.06	

注 S_i 为原子种类为 i 的 Stoner 参数; n_i 为元胞内种类 i 的原子数目; $S_{tot} = \sum_i n_i S_i$.

表2 计算所得 Fermi 能级处总态密度和依原子类型及角量子数 l 分解的部分状态密度 ($\text{eV} \cdot \text{Cell})^{-1}$; 0.3eV 宽化直方图法; 为比较起见列入文献[3]的结果

	s	p	d	$N_{\text{总}}(E_F)$
本文	0.01	0.05	3.46	5.23
V 文献[3]	0.15	0.04	0.33	2.59
本文	0.03	0.21	1.47	
$3 \times \text{Pd}$ 文献[3]	0.34	1.35	0.38	

图1 VPd₃ 总状态密度(实线)和 Vd (虚线)及 Pdd (虚点线) 部分状态密度

Fuggle^[9] 的结果十分相似, 在 Fermi 能级处的状态密度为 $5.23(\text{eV} \cdot \text{cell})^{-1}$, V 原子的部分状态密度为 $3.46(\text{eV} \cdot \text{atom})^{-1}$, 此值远大于体心立方纯 V 相应值 $1.64(\text{eV} \cdot \text{atom})^{-1}$ [10]; 这是由于处在 VPd₃ 化合物中 Vd 带明显变窄(类原子化)的缘故, 带宽从金属性纯钒的 4eV 降低到仅约 2 eV, 使得 Fermi 能级正好处在狭窄的 Vd 带急剧上升的部位(图 1), 这就决定了 V 原子会对 VPd₃ 磁性作出重要的贡献. 可以注意到导致 Vd 带窄化(类原子化)的原因, 是因为 V 原子处于异类原子 Pd 的包围中; 文献[4]报道在 VPt₃ 及 Au₄V 合金中磁性行为强烈地依赖于原子的序状态, 猜想缺少最近邻 V-V 对是导致 V 原子带有局域磁矩的原因. 我们的计算结果证实了这一猜想. 仔细地考察 VPd₃ 的能带结构可以注意到在 k 空间内的几个孤立区(z 轴及 Λ 轴)上能带变化十分平缓且正好与 Fermi 能级相交叉, 正是

这些能级对 Fermi 能级处的状态密度作出了重要贡献, 并且从相应的波函数可以看出它们是相应于中等程度的 Vd—Pdd 杂化轨道(如: z 轴上(0.5, 0.125, 0.0)点为 $(0.65\text{Vd} + 0.26\text{Pdd})$, A 轴上(0.25, 0.25, 0.25)点为 $(0.80\text{Vd} + 0.17\text{Pdd})$) 的贡献。所以看来对 Fermi 能级处状态密度作主要贡献的应是最近邻的 V—Pd 相互作用。由于 TiAl_3 与 Cu_3Au 两种晶体结构的区别仅在于 V—V 次近邻不同, 因而, 有理由认为相应于两种晶体结构的电子结构不应有显著的差别, 与文献[3]及[11]结果是一致的。计算可得 XPS 一般特征与实验结果^[9]符合很好(图 2), 计算可得峰值位置大约比实验值系统地偏往高结合能方向 0.7 eV, 从而表明: 状态密度计算结果是合理的。

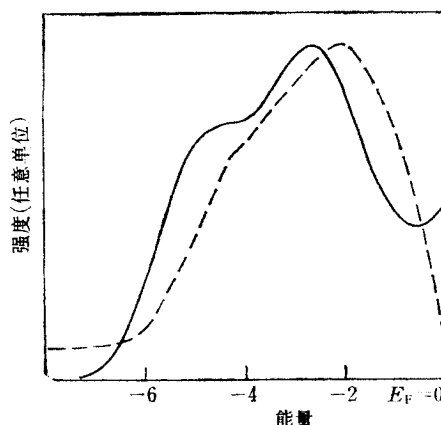


图2 实线为计算所得 XPS 谱;虚线为文献[9]实验数据

图 3 给出相应于自旋向上及自旋向下能带间的劈裂, 与 Williams 等人的结果不同, 与此劈裂相应的每一 V 原子带有大约 $0.39 \mu_B$ 磁矩。由于 Fermi 能级处在状态密度曲线急剧上升的陡坡上以及 k 点数目的限止, 使得计算结果在数值上带有一定程度的不确定

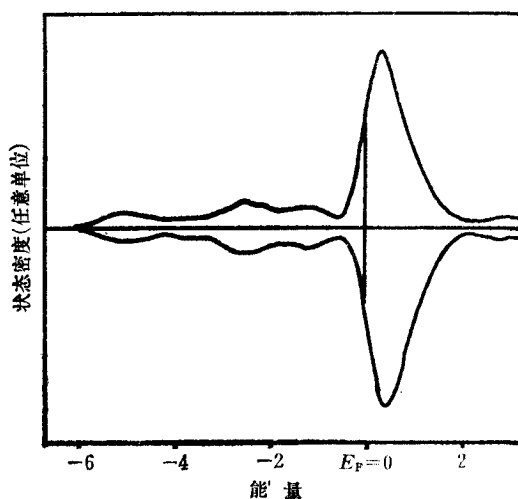


图3 铁磁态的 V 次晶格上自旋向上及自旋向下的状态密度

性。然而, 由于微弱磁矩的存在蕴含着 VPd_3 很可能是一种巡游电子弱铁磁物质; 由于自旋极化计算中采用的初始势相当大 ($\pm 5\text{mRy}$), 自洽所得铁磁态结果尚难与 Burmester 等人的实验结果作比较, 其间的分歧尚待讨论。

感谢与 A. J. Freeman 教授有益的讨论。

参 考 文 献

- [1] A. R. Williams, R. Zeller, V. L. Moruzzi and C. D. Gelatt, Jr., *J. Appl. Phys.*, **52** (1981), 2067.
- [2] W. L. Burmester and D. J. Sellmyer, *J. Appl. Phys.*, **53** (1982), 2024.
- [3] S. S. Jaswal, *J. Appl. Phys.*, **53** (1982), 8213.
- [4] R. Jesser, A. Bieber and R. Kuentzler, *J. Physique*, **42** (1981), 1157.
- [5] O. K. Anderson, *Phys. Rev.*, **B12** (1975), 3060.
- [6] L. Hedin, B. I. Lundqvist and S. Lundqvist, *Solid State Commun.*, **9** (1971), 537.
- [7] O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev.*, **B13** (1976), 4274.
- [8] T. Jarlborg and A. J. Freeman, *Phys. Rev.*, **B22** (1980), 2332.
- [9] John, C. Fuggle, F. Ulrich Hillebrecht, R. Zeller, Zygmunt Zolnierrek and Peter A. Bennett, *Phys. Rev.*, **B27** (1983), 2145.
- [10] V. L. Moruzzi, J. F. Janak and A. R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, New York: Pergamon Press, (1981).
- [11] A. Bieber, F. Ducastelle, F. Gautier, G. Treglia and P. Turchi, *Solid State Commun.*, **45** (1983), 585.

IS VPd_3 A WEAK ITINERANT FERROMAGNET?

XU JIAN-HUA

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

ABSTRACT

The electronic structure and the X-ray photoemission spectrum for VPd_3 were calculated using the self-consistent LMTO method. The general feature and the peak positions of the density of states were in reasonable agreement with Williams et al. Contrary to their result $\mu_s \sim 1.4 \mu_B$ for VPd_3 , the calculated Stoner parameter for VPd_3 is 1.04, which indicated that VPd_3 may be considered as one of the weak itinerant magnets likely. Nevertheless, a discrepancy between ours and Burmester et al., who found no evidence for magnetic ordering in VPd_3 down to 1.6 K, remained to be solved.

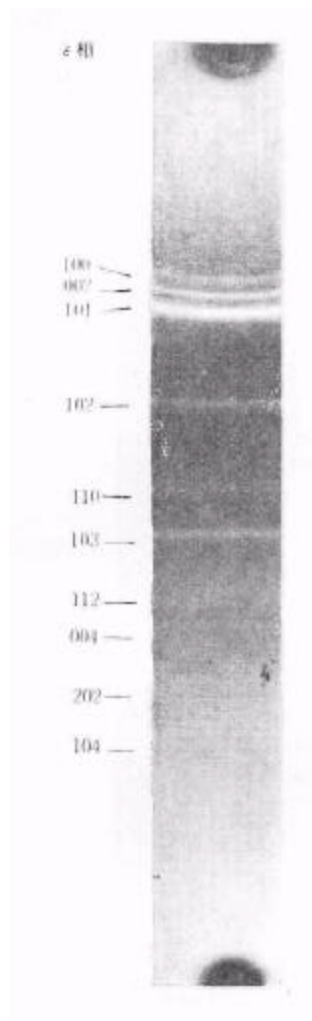


图1 Fe-C-Sb 合金中 ϵ 相的X射线衍射照片 (CoK_α)

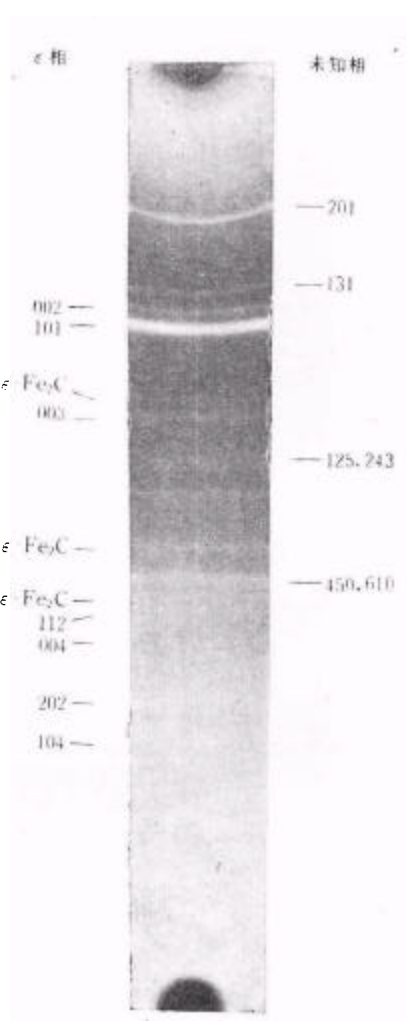


图2 4.7 GPa 压力下,经 450°C, 10 min 热处理后样品的X射线衍射照片 (CoK_α)

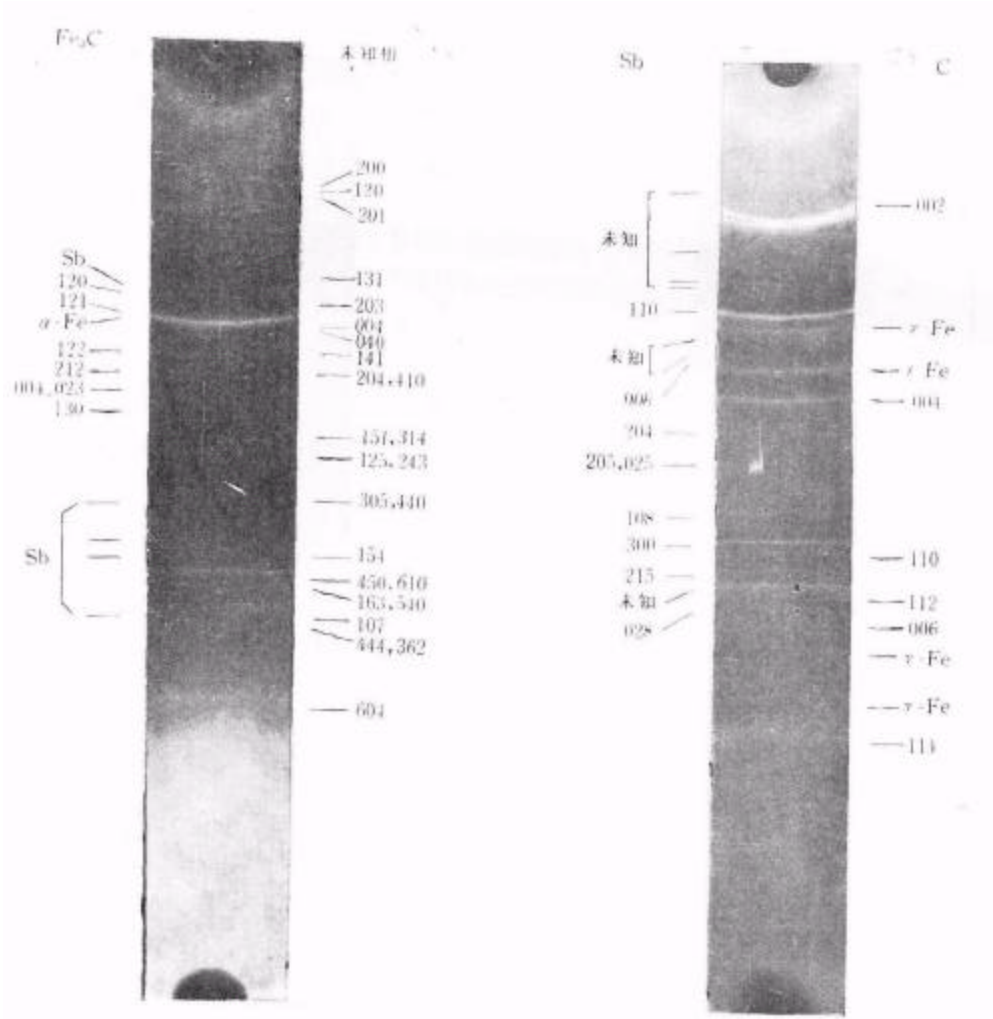


图3 4.7 GPa 压力下,经 560°C, 10 min 热处理后样品的 X 射线衍射照片 (CoK α)

图4 4.7 GPa 压力下,经 800°C, 10 min 热处理后样品的 X 射线衍射照片 (CoK α)