

LaFe_{11.5}Si_{1.5} 中的磁不稳定性*

王光军[†] 王 芳 沈保根

(中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室 北京 100080)

(2004 年 11 月 12 日收到 2004 年 11 月 29 日收到修改稿)

通过对 LaFe_{11.5}Si_{1.5} 化合物进行自旋极化和固定磁矩(FSM)的能带计算,发现 LaFe_{11.5}Si_{1.5} 化合物具有磁不稳定性的特征,无磁态和铁磁态的能量差别很小,FSM 计算表明 LaFe_{11.5}Si_{1.5} 化合物具有低自旋态和高自旋态的双磁性态特征,在一定条件下能够在两磁性态之间发生变磁转变.通过计算的结果,定性地分析了实验上所观察的一些现象.

关键词:磁不稳定性,变磁转变

PACC: 7115A, 7530K, 7280G

1. 引 言

LaFe_{13-x}Si_x 化合物当 Si 含量在 1.2—2.6 之间时属于立方 NaZn₁₃ 型结构,其中 La 原子占据 8a 晶位,Fe 原子占据 8b,96i 晶位,Si 原子随机占据 96i 晶位.作为潜在的磁制冷工质材料,LaFe_{13-x}Si_x 化合物因为其具有的变磁转变和磁致伸缩的特性越来越引起人们的注意^[1,2].低 Si 含量的 LaFe_{13-x}Si_x 化合物在居里温度处表现出大的晶格负膨胀,在相变温度 T_C 以上,在磁场的作用下会发生变磁转变的行为.这些行为的存在使低 Si 含量的 LaFe_{13-x}Si_x 化合物在居里温度 T_C 附近表现出大的磁熵变.随着 Si 含量的增加,LaFe_{13-x}Si_x 化合物中的热磁相变由一级相变逐渐过渡为二级相变,在居里温度 T_C 附近的磁熵变逐渐减小.

低 Si 含量的 LaFe_{13-x}Si_x 化合物所表现的上述行为同 Invar 系统所表现的行为非常相似,是一种类 Invar 系统.以往对 Invar 合金的研究认为 Invar 合金的磁不稳定性是形成其异常性质的原因^[3].对低 Si 含量的 LaFe_{13-x}Si_x 化合物的研究已经表明其对磁场,温度和压力的影响非常的敏感^[1,2],这些性质表明低 Si 含量的 LaFe_{13-x}Si_x 化合物也应该具有磁不稳定性.

对于 Invar 系统的磁不稳定性和变磁转变行为最初是由 Weiss 提出的双磁性态模型(two states model)来解释的^[3],该模型认为磁不稳定系统一般都有两种磁性态,低自旋(LS)态和高自旋(HS)态,LS 态被认为有较小的体积,而 HS 态有较大的体积,系统的磁不稳定性以及变磁转变的行为就是因为这两种磁性态在一定条件下相互转变引起的.基于这个双磁性态模型,目前对磁不稳定性的研究主要有两种方法,Landau-Ginzburg 自由能的方法和第一性原理计算的方法. Moruzzi^[4], Yamada 等^[5,6]和 Fujita 等^[7]已经使用 Landau-Ginzburg 自由能的方法对 LaFe_{13-x}Si_x 化合物和 Invar 系统中的变磁转变和磁不稳定进行了研究,他们通过该方法,定性的给出了磁不稳定系统可能的磁性关系曲线,从而对变磁转变和磁不稳定的过程有了定性的了解,同时很多第一性原理计算的研究^[8-17]亦对双磁性态模型进行了验证,来解释系统的变磁转变和磁不稳定行为.

在本文中,我们报道了对 LaFe_{11.5}Si_{1.5} 化合物采用自旋极化和固定磁矩(FSM)的方法对电子结构计算的结果,通过这些结果分析了 LaFe_{11.5}Si_{1.5} 化合物的磁不稳定性,揭示了该化合物符合双磁性态模型的结构.

2. 实 验

我们采用自洽的全势线性缀加平面波法(FP-

* 国家自然科学基金项目(批准号:10174094 和 50271082)资助的课题.

[†] 永久联系人. E-mail: gjwang@g203.iphys.ac.cn

LAPW)对 LaFe_{11.5}Si_{1.5} 化合物进行了第一性原理的计算,计算中交换关联势采用含梯度修正(GGA)的局域密度近似^[18],对 LaFe_{11.5}Si_{1.5} 化合物这样的包含 112 个原子的复杂晶格,简约布里渊区采用了 11 个 k 点,La,Fe 和 Si 的 muffin-tin 球半径分别取为 0.1323 nm,0.1164 nm 和 0.1164 nm.在整个计算过程中我们仔细检查了晶格的总能和电荷的收敛性.

我们采用了自旋极化的方法来计算 LaFe_{11.5}Si_{1.5} 化合物无磁态(NM)和铁磁态(FM)的能量,并对它们进行了比较.为了进一步考察 LaFe_{11.5}Si_{1.5} 化合物的磁不稳定性,我们对其进行了 FSM 的计算.同自旋极化的计算方法不同,FSM 计算方法设定单位晶胞的磁矩为固定的值,通过自洽计算得到某一特定的磁性解,该磁性解一般并不与平衡的基态相对应,而是对应在一定磁场下的磁性态,这种计算方法对于具有亚稳磁性态系统的计算特别有用.

3. 结果和讨论

图 1 显示了 LaFe_{11.5}Si_{1.5} 化合物 NM 和 FM 态的总能随晶胞变化的计算结果.计算结果表明 LaFe_{11.5}Si_{1.5} 化合物的基态为 FM 态,NM 态在较低的体积而 FM 态在较高的体积平衡,它们的平衡晶格参数分别为 $a_{\text{NM}} = 1.125 \text{ nm}$ 和 $a_{\text{FM}} = 1.13 \text{ nm}$,它们比实验结果大约低 2%,这个差别可能是由于局域密度近似及我们的超晶格结构对 Si 原子在 96i 位随机分布的近似模拟引起的.LaFe_{11.5}Si_{1.5} 化合物的 NM 和 FM 相平衡位置的能量差别较小 $\Delta E = E_{\text{NM}} - E_{\text{FM}} = 1.166 \text{ mRy/atom}$ (相当于 184 K),这个结果同其它的磁不稳定系统接近,正是因为 NM 和 FM 态的能量差别较小,LaFe_{11.5}Si_{1.5} 化合物容易受外界环境的影响而发生变磁转变.NM 和 FM 态处在两条相交但是分离的能量曲线上,如果两者之间发生变磁转变,则相变的性质是一级的.

图 2 示出了按照自旋极化计算,Fe 原子的平均局域磁矩随晶胞变化的结果.与图 1 相对应,我们看到在晶胞参数 $a > 1.13 \text{ nm}$ 时,系统保持在铁磁态,磁矩较大,随晶胞参数的减小,当晶格参数 $a < 1.12 \text{ nm}$ 时,系统保持在顺磁态,磁矩为 0,磁矩的跳变进一步说明了 NM 和 FM 态发生的转变是一级相变,同时如果在足够大的压力下,我们可以预期基态为 FM 态的化合物 LaFe_{11.5}Si_{1.5} 可能发生变磁转变由 FM 态变化到 NM 态,也就是说 LaFe_{11.5}Si_{1.5} 化合物具有

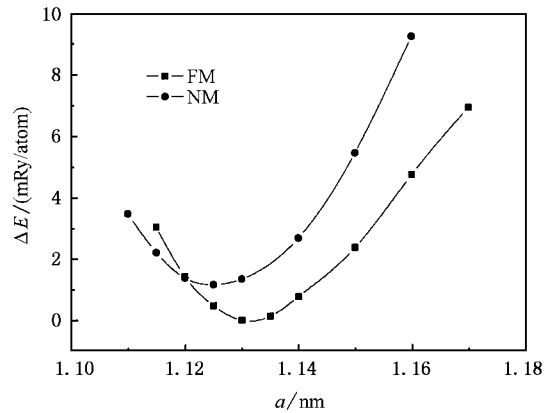


图 1 通过自旋极化计算所得 NM 和 FM 态能量随晶胞参数的变化曲线 ΔE 为系统能量与铁磁态平衡位置能量的差值

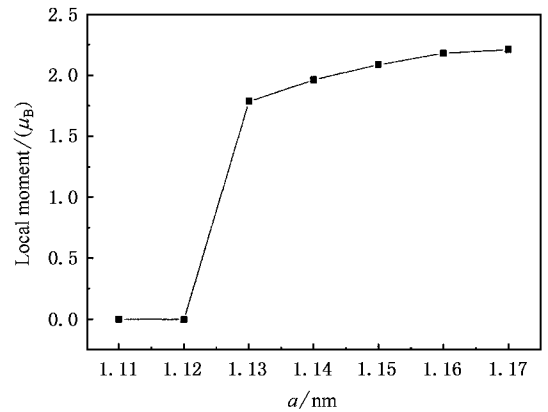


图 2 通过自旋极化计算所得的 LaFe_{11.5}Si_{1.5} 化合物中 Fe 原子的局域磁矩随晶胞参数的变化曲线

磁不稳定性.

为了对 LaFe_{11.5}Si_{1.5} 化合物的磁不稳定性有一个更为清晰的了解,我们对其进行了 FSM 计算.根据 FSM 计算,我们可以在晶胞参数固定的情况下,取得系统在不同磁矩下的能量,根据公式 $H = (\partial E / \partial M)_V$ 求得磁场 H 同磁矩 M 在该晶胞参数下的关系曲线,从而考察系统中的稳定态和可能发生的相变过程.对于具有 112 个原子的复杂结构,FSM 计算的计算量是相当大的.因而我们只选取两个晶胞参数 $a = 1.17 \text{ nm}$ 和 $a = 1.128 \text{ nm}$ 进行计算.

图 3 我们示出了 $a = 1.17 \text{ nm}$ 的计算结果.从图中我们可以看到,磁矩为 $M = 2.2 \mu_B$ 的 FM 态为该晶胞参数下唯一稳定的态,即它是唯一的能量最小值点.尽管如此,我们仍然应该注意到在磁矩较小时,图中的能量显示了轻微的波动,这种小的波动会很明显地显示在磁矩 M 和磁场 H 的关系曲线 $M-H$

曲线中. 图中的插图我们画出了该晶胞参数下的 $M-H$ 曲线. 该 $M-H$ 曲线的形状同 Moruzzi 等^[8]所描述的具有双磁性稳定态 HS 态和 LS 态的系统的 $M-H$ 曲线的形状非常的类似, 所不同的是 Moruzzi 等所描述的系统的三个变磁转变的临界场有一个正的, 两个负的, 因而使其中的 LS 态也成为稳定的态, 而插图中所示的 $M-H$ 曲线所有三个临界场都是负的, 因而只有一个稳定的 FM 态(对应 HS 态)存在, 而可能的 LS 态在 1.17 nm 的晶胞参数下并没有真正出现, 只是在能量的曲线上表现出其可能存在的迹象.

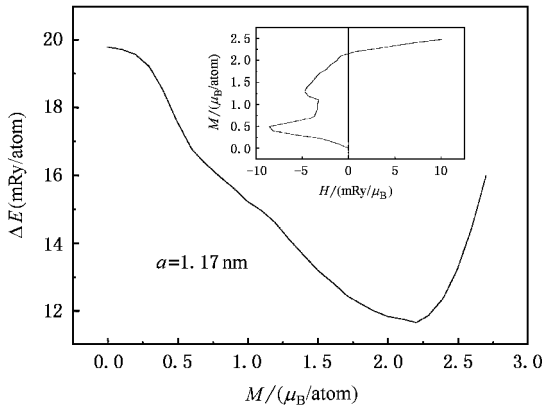


图3 通过 FSM 计算, 当晶胞参数为 1.17 nm 时, 系统能量同磁矩的关系曲线 ΔE 为系统能量与铁磁态平衡位置能量的差值

图 4 示出了当晶胞参数 $a = 1.128$ nm 时 FSM 计算的结果. 从图中我们可以看到, 在能量曲线上出现了两个最小值点, 分别对应 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 化合物中的 LS 态和 HS 态, 在这两种自旋态中, 铁原子磁矩分别为 $0.59 \mu_B$ 和 $1.76 \mu_B$, 很明显, 这两种自旋态都能在一定的条件下稳定存在. 插图中同样给出由能量曲线计算所得的 $M-H$ 曲线, 与图 3 的情形不同, 该曲线正是描述了 Moruzzi 等^[8]所分析的情形, 即该系统存在稳定的 HS 和 LS 态并且在一定条件下可以发生变磁转变, 并且有一个正的变磁转变场 H_1 , 两个负的变磁转变场 H_2 和 H_3 . 在零场下, 当系统的初始状态为 LS 态时, 随着磁场的升高, 系统的磁矩逐渐变大, 直到在临界场 H_1 发生磁性跃变成为 HS 态, HS 态的磁矩可以保持即使当磁场变为负值时.

在图 3 中, 低磁矩的能量波动区域同 FM 态的能量差别大于 2.5 mRy, 而在图 4 中 HS 态和 LS 态的能量差别仅为 0.869 mRy, 因而我们可以看到晶胞参数的减小, 不但可以使 LS 态成为稳定的态, 临界场由负值变为正值, 而且可以使两种自旋稳定态的能

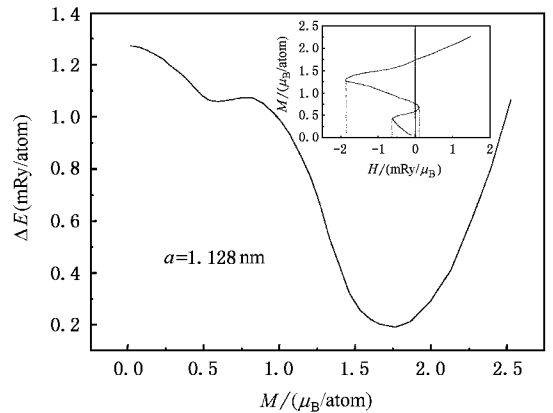


图4 通过 FSM 计算, 当晶胞参数为 1.128 nm 时, 系统能量同磁矩的关系曲线 ΔE 为系统能量与铁磁态平衡位置能量的差值

量差别减小. 我们虽然没有对更小的晶胞参数做进一步的 FSM 计算, 但是可以预期, 在更小的晶胞参数下, LS 态或 NM 态可能会成为系统唯一稳定的态.

从以上的计算我们可以看到, 同其它的磁不稳定系统一样, $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 化合物的 NM 态和 FM 态的能量差别很小, 而且 FSM 计算表明其能态有双磁性态的特征, 因而 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 化合物具有磁不稳定性, 在一定条件下能够在两磁性态之间发生变磁转变.

我们计算的局限性在于只考虑了系统的基态性质和在压力下发生变磁转变的情况, 实际上由于这时发生变磁转变所需要的压力和磁场都非常大, 所以实验上并没有观察到 $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ 化合物在低温下发生变磁转变的情况. 实验上可观察的变磁转变或晶格膨胀现象一般都发生在较高的温度或者相转变温度附近^[1,2], 对这些实验现象的正确理解需要对热扰动下的自由能进行有效的估计, 由于磁不稳定系统中磁矩与体积的复杂的依赖关系, 定量的考虑实际上是比较困难的. 对 Invar 系统, Moruzzi^[19]在第一性原理计算的总能量的基础上考虑了 Debye-Grüneisen 理论对系统在有限温度下的自由能进行了估计, 对自由能的讨论表明, HS 态和 LS 态分别相应于系统在低温和高温下的基态, 而且在某一临界温度, HS 态和 LS 态的自由能相等, 在该温度前后, 系统的体积, 体弹性模量, 磁性等均会发生跳变. 这些结论大多都适用于 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 系统, 因而可以对 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 化合物在温度下表现的某些性质做定性讨论.

Fujita 等^[1]发现在 $x = 1.56$ 和 $x = 1.82$ 的

$\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ 化合物中, 高压下居里温度会有显著降低. 这种现象理论上可以与不同晶格常数下两磁性态的能量(或自由能)的差别相联系. 随晶胞参数的减小, 两磁性态的能量差也会减小, 而对系统施加压力, 正是使其晶胞参数减小, 两磁性态能量差降低, 这样只需要较低的能量就可以将磁性态由 FM 态激发到 NM 态, 所以在压力的作用下, 居里温度会有显著降低.

另外实验也观察到在居里温度 T_C 以上, 在较小的磁场下能够发生变磁转变行为^[2]. 这主要是因为, 在零温度下, HS 态和 LS 态的能量差别本来就比较小, 而根据上面的讨论, HS 态和 LS 态在临界温度(这里是居里温度 T_C)处自由能相等, 这样在居里温

度以上很小的温区内, 这种自由能的差别就更小, 以至于只需要较小的磁场就能诱导变磁转变.

4. 结 论

通过计算我们发现 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 化合物同其它的磁不稳定系统一样具有双磁性态结构, 而且其 NM 和 FM 态的能量差别很小, 因而 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 化合物具有磁不稳定性, 易于在外界的影响下发生变磁转变. 在这个计算的基础上, $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 化合物在实验上所观察到的在高压下居里温度的降低和在居里温度以上发生的变磁转变现象都可以定性解释.

- [1] Fujita A, Fujieda S, Fukamichi K, Mitamura H and Goto T 2001 *Phys. Rev. B* **65** 014410
- [2] Hu F X, Shen B G, Sun J R, Cheng Z H, Rao G H and Zhang X X 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3675
- [3] Weiss R J 1963 *Proc. R. Soc. London* **82** 281
- [4] Moruzzi V L 1986 *Phys. Rev. Lett.* **57** 2211
- [5] Yamada H and Terao K 1994 *J. Phys: Condens. Matter* **6** 10805
- [6] Yamada H and Goto T 2003 *Phys. Rev. B* **68** 184417
- [7] Fujita A, Fukamichi K, Wang J T and Kawazoe Y 2003 *Phys. Rev. B* **68** 104431
- [8] Moruzzi V L, Marcus P M, Schwarz K and Mohn P 1986 *Phys. Rev. B* **34** 1784
- [9] Entel P and Hoffmann E 1993 *Phys. Rev. B* **47** 8706

- [10] Moruzzi V L 1990 *Phys. Rev. B* **41** 6939
- [11] Podgórny M 1992 *Phys. Rev. B* **45** 797
- [12] Moruzzi V L 1989 *Physica B* **161** 99
- [13] Min B I, Oguchi T and Freeman A J 1986 *Phys. Rev. B* **33** 7852
- [14] Moruzzi V L and Marcus P M 1988 *Phys. Rev. B* **38** 1613
- [15] Bagayoko D and Callaway J 1983 *Phys. Rev. B* **28** 5419
- [16] Wang C S, Klein B M and Krakauer H 1985 *Phys. Rev. Lett.* **16** 1852
- [17] Mohn P, Schwarz K and Wagner D 1991 *Phys. Rev. B* **43** 3318
- [18] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [19] Moruzzi V L 1992 *Solid State Commun.* **83** 739

Magnetovolume instability in compound $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ *

Wang Guang-Jun[†] Wang Fang Shen Bao-Gen

(*State Key Laboratory of Magnetism , Institute of Physics and Center of Condensed Matter Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China*)

(Received 12 November 2004 ; revised manuscript received 29 November 2004)

Abstract

In order to investigate the magnetovolume instability in compound $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$, we employed first-principles electronic-structure calculations by using a full-potential linearized-augmented-plane-wave method within the generalized-gradient approximation. The total energies of nonmagnetic and ferromagnetic states were calculated by spin-polarization approach and the calculated results showed that there is little difference between them. The fixed-spin-moment calculation confirmed that the metamagnetic transition was associated with low-spin-high-spin transition in compound $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$. Based on the calculated results , we could explain qualitatively some of the experiment results .

Keywords : magnetovolume instability , metamagnetic transition

PACC : 7115A , 7530K , 7280G

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10174094 and 50271082).

[†]E-mail : gjwang@g203.iphy.ac.cn