

(Fe_{1-x}Ni_x)₂P 电子结构与磁学特性的 X 射线近边吸收谱研究*

马陈燕¹⁾ 崔明启^{1)†} 张凌云²⁾ 巫翔¹⁾ 周克瑾¹⁾ 吴白玉¹⁾ 陈兴¹⁾ 赵屹东¹⁾ 郑雷¹⁾

¹⁾中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

²⁾台湾同步辐射研究中心, 新竹 30076)

(2007 年 11 月 27 日收到, 2008 年 2 月 22 日收到修改稿)

利用 X 射线近边吸收谱对 Fe₂P, Ni₂P 及其掺杂物 (Fe_{1-x}Ni_x)₂P ($x = 0.1, 0.25, 0.5$) 中 Fe, Ni, P 的 K 边进行了研究. 结合多重散射理论近边计算, 讨论了金属原子不同位置格点 3f, 3g 对近边谱特征的贡献. 得出当 Ni 原子取代 Fe 原子时将优先占据 Fe(3f) 格点位置. 根据第一性原理对能态的计算发现, 不考虑磁性时不同格点 P 的 pDOS 未占据态电子结构与 P-K 近边吸收谱实验相符合; 与考虑铁磁性 Fe₂P 的 DOS 相比较后结果显示 Fe₂P 的磁性主要来源于 Fe(3g) 格点. 铁磁性 Ni₂P 计算的 Ni 不同格点原子磁矩均接近于 0, 与它一般显顺磁性结论相一致.

关键词: X 射线近边吸收谱, 电子结构, 多重散射理论, 态密度

PACC: 7870D, 7115M, 7280G

1. 引 言

六角结构 M₂P 型材料(空间群: $P\bar{6}2m$, M 为过渡金属元素), 如 Ni₂P, Mn₂P 等, 由于其表现出特殊的磁学性质, 一直备受关注^[1-3]. 这种材料晶体结构复杂(如图 1 所示), 每个 M₂P 单胞中有九个原子: 3 个 M(3f), 3 个 M(3g), 2 个 P(2c) 和 1 个 P(1b). 其中 M(3f) 被 2 个 P(2c) 原子和 2 个 P(1b) 原子所包围并形成四面体构型; M(3g) 周围近邻为 4 个 P(2c) 原子和 1 个 P(1b) 原子且形成一个锥形构型. 磷化物 Fe₂P, Mn₂P, Ni₂P 等都有类似结构. 此类 M₂P 型过渡金属磷化物中, 无论是过渡金属原子还是磷原子都存在两种不同晶格位置点, 对原子结构和电子结构等都有着不同的贡献, 特别是存在的结构差异, 又使其表现出不同的磁学性质, 且磁学特性容易受外界环境的温度、压强、原子种类和位置变化而改变^[4]. Ni₂P 和 Fe₂P 作为 M₂P 型过渡金属磷化物的两种主要代表样品, 一直是备受瞩目的研究对象^[3-5]. Ni₂P 一般情况下表现顺磁性, 不随结构变化而改变, 而 Fe₂P 的居里温度 T_c 随结构不同而有

所差异. Ishida 等人^[2]发现 Fe₂P 低于 T_c = 209 K 时表现为铁磁性^[2], 而 Balli 等人^[4,5]测得 T_c 温度为 217 K, 当掺入少量 Mn 时取代 Fe 时, 铁磁性减弱; 当掺入少量 Ni 取代 Fe 时, 铁磁性却增强, 且 T_c 温度可以增加至 313 K, 而当 Ni 含量逐渐增多时, 又逐渐表现顺磁性. 正是 (Fe_{1-x}Ni_x)₂P 表现出的特殊磁学性质, 在工业上作为常温磁性制冷剂有着重要的发展意义^[4]. 为了解 (Fe_{1-x}Ni_x)₂P 系列材料的微观结构和磁学特性之间的联系, 我们从 X 射线近边吸收谱 (X-ray absorption near edge structure, 简称 XANES) 出发, 结合多重散射与第一性原理态密度理论计算, 分析不同格点对其原子结构、电子结构以及磁矩不同的贡献, 将有助于更好了解 M₂P 型化合物的微观结构及磁学特性.

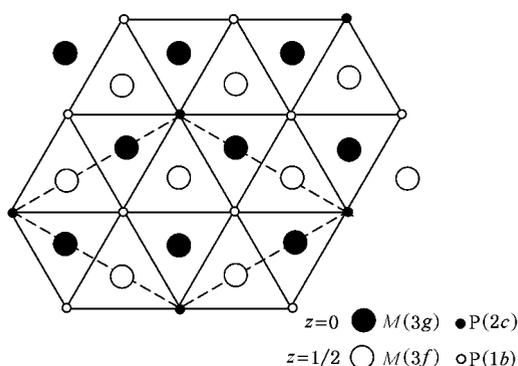
2. 样品制备与测量

2.1. 样品制备

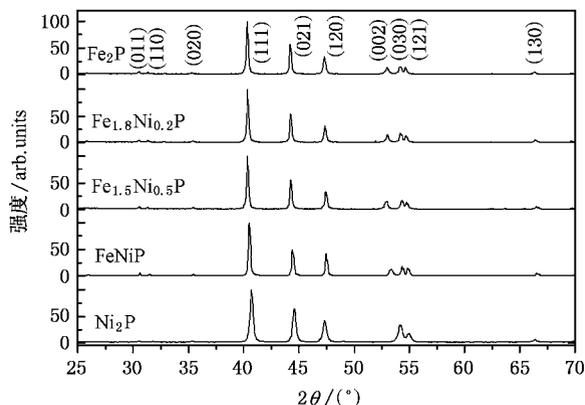
先用粉末样品 Fe (> 99.99%), Ni (> 99.99%) 和红 P (> 99.9%) 按比例混合, 研磨均匀后放置于

* 国家自然科学基金(批准号: 310775150)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: cuiinq@ihep.ac.cn

图 1 M_2P 型化合物六角结构模型

密闭的真空 Si 试管中加热到 900 °C, 保持恒温 48 h, 再慢慢自然冷却至室温. 样品制备后均进行了 X 射线衍射 (X-ray diffraction, 简称 XRD) 测量 (如图 2 所示) 所用 X 射线源为 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154056 \text{ nm}$), 拟合得到晶格常数 a, b, c , 再运用 WIEN2K 软件对晶格参数 a, b, c 及一般等效点系中 x 值进行优化^[6]. 其中磷化物 Ni_2P 和 Fe_2P 优化后的结构参数如表 1 所示.

图 2 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}$ ($x = 0, 0.1, 0.25, 0.5, 1$) 不同掺杂时 X 射线衍射谱表 1 Fe_2P 和 Ni_2P 晶格参数 (原子位置 $(3f)$ [$x, 0, 0$] ($3g$), [$x, 0, 1/2$])

	a/nm	b/nm	c/nm	$x(3f)$	$x(3g)$
Fe_2P	0.55429	0.55429	0.34329	0.2566	0.6018
Ni_2P	0.57540	0.57540	0.33298	0.2591	0.5995

2.2. 实验测量

$\text{Fe}, \text{Ni}-\text{K}$ 边 XANES 在北京同步辐射装置 (BSRF) IWI-XAFS 束线上测量, 此束线由前端七极永磁扭摆磁铁 (wiggler) 引出, 经由 $\text{Si}(111)$ 双晶单色

器超环面镜到达样品处. 束线提供 X 射线能量范围为 4—28 keV, 光子通量为 $\sim 10^{11}$ photons/s @ 9 keV, 能量分辨率 $< 1 \times 10^{-4} - 3 \times 10^{-4}$. 测量时分别以标准 Fe 箔, Ni 箔 K 吸收边 (一级微商极大值处) 置于 7902.4, 7639.8 eV 为校正能量的标准, 采用透射模式实验方法收集数据.

P-K 边 XANES 实验数据在台湾新竹同步辐射软 X 射线光束线 (NSRRC-BL16A) 上测量收集. 此束线覆盖的 X 射线能量范围为 2—8 keV, 光斑大小约为 0.5 mm (水平) \times 1.0 mm (垂直), X 射线经过 $\text{Si}(111)$ 双晶单色器单色后光子通量 $\sim 10^{11}$ photons/s @ 3.2 keV, 能量分辨率约为 1.4×10^{-4} . 测量时样品处于流动 He 气氛环境中, 考虑到透射模式测量时, 涂抹样品的 3M 胶带在低能处对 X 射线吸收的影响较大且不能忽略, 我们采用荧光模式实验, 运用流气式 He 气电离室监测 I_0 , 充 N_2 气式 Lytle 电离室检测荧光信号 I_f , 以 Zr 箔- L_3 吸收边能量 (2222.23 eV) 为标准校正单色器能量. 测量 P-K 吸收边时, 近边吸收谱处 (吸收边前 20 eV 到边后 40 eV) 所用实验测量步长均为 0.2 eV.

3. 结果与讨论

3.1. Fe Ni-K 近边吸收谱

Fe_2P 和 Ni_2P 的 Fe Ni-K 近边吸收谱实验结果如图 3 中 Fe 实验曲线和 Ni 实验曲线所示. 此为样品中不同格点体相共同反映的结果. 为分析各不同格点原子对 K 边吸收谱特征的影响, 我们利用多重散射理论^[7]分别计算了以不同格点原子为中心的近边谱. 计算采用 Hedin-Lundqvist 交换模型方法, 由于 Fe 和 Ni 的 4p 芯空穴寿命展宽分别为 1.25, 1.44 eV^[8], 实验仪器能量分辨约为 1 eV, 因此运用多重散射理论计算近边谱时有效寿命展宽分别选取 1.60 和 1.75 eV (芯空穴寿命展宽与仪器能量分辨展宽共同卷积的结果). 计算结果在图 3 中给出, 其中计算曲线为不同过渡金属原子 3f 和 3g 格点近边谱 1:1 平均的结果. 由于此计算仅为完美晶格情况, 而未考虑实际样品中可能存在的晶格缺陷, 空位和无序度等因素的影响, 实验谱和计算谱中 F 点位置稍有差异, 其余所标示峰值点 A, B, C, D, E 强度和位置均一致, 且白线峰宽度符合很好 (图 3 中虚线表示白线峰后点后谷底极小值位置), 实验近边谱和计算近边谱基本相符合.

Fe_2P 和 Ni_2P 是空间群为 $P\bar{6}2m$ 的六角结构, 结

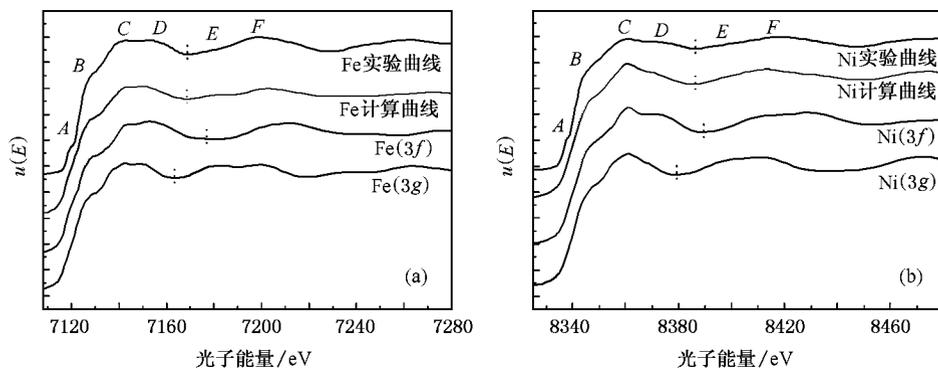


图3 不同格点多重散射方法理论计算近边谱与实验谱 (a) Fe_2P ; (b) Ni_2P

构复杂,其中两种不同位置 $3f$ 格点和 $3g$ 格点分别处于扭曲的四面体和锥形构型中,根据晶体场多重态理论,对于处于非 O_h 对称晶体场中的中心离子,其本身 $3d$ 与 $4p$ 可以杂化^[9-11],再加上金属原子 $3d$ 态与 $P(3p)$ 未占据态有所交叠,使得图 3 中 K 边前峰 A 和 B 点不仅是 $3d$ 过渡金属 $1s-3d$ 的四级跃迁和 $1s-3d(4p)$ 杂化态的偶极跃迁两部分的贡献,还包括 $1s$ 态到 $P(3p)$ 杂化态的跃迁,形成比较复杂, C 表示 $1s-4p$ 的偶极跃迁.比较图 3(a)中过渡金属原子计算近边谱图 $\text{Fe}(3f)$ 和 $\text{Fe}(3g)$ 两格点结构不同,它们所表现出来近边谱的特征也不一样, $\text{Fe}(3g)$ K 吸收边白线峰

展宽相对于 $\text{Fe}(3f)$ K 明显较窄,点 A, B, C 位置和强度比较近似.再比较实验曲线,计算曲线和各格点近边计算结果,发现 D 点特征峰与 $3f$ 格点近边谱中计算结果较相似, E 点特征峰与 $3g$ 格点近边谱中计算结果较接近,由此可以说 D 点和 E 点分别主要来源于 $3f$ 格点和 $3g$ 格点的贡献.同样对于 $3d$ 过渡金属磷化物 Ni_2P (见图 3(b)) 结论与 Fe_2P 类似.另外,比较 Fe_2P 的 $\text{Fe}-K$ 近边吸收谱(Fe 实验曲线)与 Ni_2P 的 $\text{Ni}-K$ 近边吸收谱(Ni 实验曲线)发现 D 特征峰相对 C 特征峰强度明显不同, $\text{Fe}-K$ 近边谱中强度比 $\text{Ni}-K$ 近边谱中稍强.

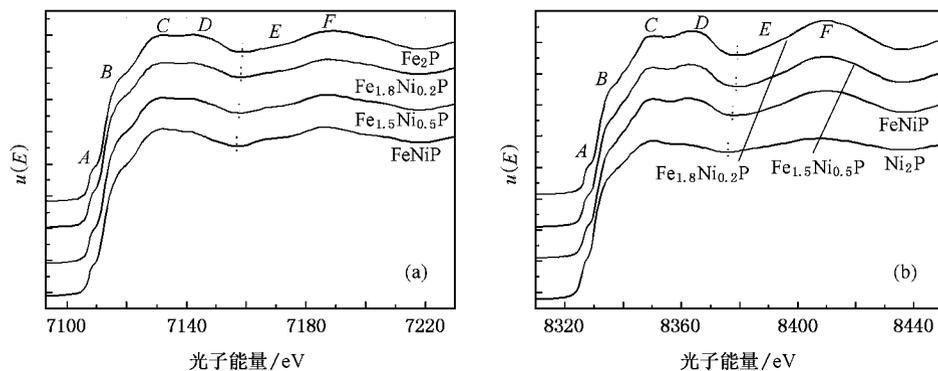


图4 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}$ ($x=0, 0.1, 0.25, 0.5, 1$) 的 Fe, Ni- K 边近边吸收谱 (a) Fe- K XANES; (b) Ni- K XANES

图 4 为 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}$ ($x=0, 0.1, 0.25, 0.5, 1$) 不同 x 掺杂量 Ni- $K, \text{Fe}-K$ 近边吸收谱实验结果,当 Fe_2P 中 Fe 原子逐渐被 Ni 原子取代时, $\text{Fe}_2\text{P}, \text{Fe}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{P}, \text{Fe}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{P}$ 和 FeNiP 的 $\text{Fe}-K$ 近边谱中 D 点相对于 C 点强度依次明显减弱, E 点强度逐渐增强,主峰的展宽依次减小(图中虚线位置向低能方向移动),且 F 点随 Ni 含量增多向低能方向移动.虽然 Ni 原子取代 Fe 原子时会引起结构上稍有差异(见图 2 衍射谱所示),从而导致 D 点相对 C 点强度变弱(见图 3 中 Fe

实验曲线和 Ni 实验曲线),但不足以引起图 4 中 D 点较大的强度变化.若依照图 3 中多重散射近边计算结论,点 D 和点 E 分别主要为金属原子 $3f$ 格点和 $3g$ 格点的贡献, $3g$ 吸收边白线峰展宽相对于 $3f$ 明显较窄,依此分析可知当 Ni 原子逐渐取代 Fe_2P 中 Fe 原子时, $\text{Fe}(3f)$ 相对于 $\text{Fe}(3g)$ 格点所占比例减少,即 Ni 在取代 Fe_2P 中 Fe 原子过程中,优先占据 $\text{Fe}(3f)$ 位置.同理,如图 4(b)中 Ni- K 近边谱所示,比较 Ni_2P 和 FeNiP 两 Ni- K 边近边吸收谱,随着 Fe 的含量增多, D 点强度

明显增强,此时 $\text{Ni}(3f)$ 格点占据数目相对 $\text{Ni}(3g)$ 占据数目增多,即 Fe 原子占据较多 $3g$ 格点位置,而比较 $\text{Fe}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{P}$ 和 $\text{Fe}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{P}$ 的 Ni-K 边吸收谱发现,点 D 相对于点 C 强度却未明显改变,说明此时 Ni 原子都占据在 $3f$ 格点位置,而 Fe 原子除占据了全部 $3g$ 格点位置外,还有小部分 Fe 原子位于 $3f$ 格点位置上.因此,可以说当 Ni 原子逐渐取代 Fe_2P 中 Fe 原子时,优先占据 $3f$ 格点.此结论与文献 [12] 结论相一致.

3.2. P-K 边吸收谱

图 5 为 $3d$ 过渡金属磷化物 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}$ ($x = 0, 0.1, 0.5, 1$) 的 P-K 边近边吸收谱.从图 5 中可以明显观察到当 x 增大, Ni 原子取代 Fe 原子数量逐渐增加时, P-K 近边谱白线峰 A 宽度逐渐变窄.利用 Gauss 分布拟合实验结果,得到 Fe_2P , $\text{Fe}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{P}$, FeNiP 和 Ni_2P 白线峰半高宽展宽 (FWHM) 依次为 $3.8, 3.5, 3$ 和 2 eV , 依次呈减小趋势.且点 C 相对于点 B 强度逐渐增强,并往高能方向移动.

为解释图 5 中 P-K 边近边吸收谱的变化特征,我们利用第一性原理^[13,14]对顺磁性 Fe_2P 和 Ni_2P 中 Fe, Ni 和 P 的部分能态密度 (density of states, 简称 DOS) 进行了计算.计算时, Fe, Ni 和 P 各自的 Muffin-tin 半径分别选取 $2.1, 2.2$ 和 1.7 a.u. , 其中基波数目由 $R_{\text{MT}}K_{\text{max}} = 7.0$ 决定. Fe 的 $3s, 3p$ 和 $3d$, Ni 的 $3s, 3p$ 和

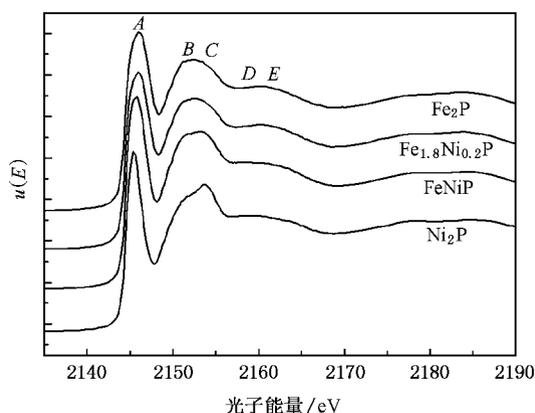


图 5 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}$ ($x = 0, 0.1, 0.5, 1$) 的 P-K 边近边吸收谱

$3d$ 以及 P 的 $3s$ 和 $3p$ 分别被当作准芯能级和价带能级.本文给出了基于全势线性增强平面波 (the full-potential linearized augmented plane wave, 简称 FLAPW) 方法的广义梯度近似 (the generalized gradient approximation, 简称 GGA)^[15] 计算的结果.

DOS 理论计算结果如图 6 所示.图 6 中分别给出了过渡金属 Fe, Ni 的两不同格点的 d 态和 P 的两种不同格点的 p 态 DOS 曲线,其中 P-p 表示磷化物中 P (p) 态总态密度,是磷原子两种不同格点 P(2c) 和 P(1b) 加权平均的结果.图 6 中虚线 0 eV 处表示费米边的位置,以此分隔开占据态和未占据态.仔细观察费米边以上未占据态 DOS 分布曲线, Fe(d), Ni(d) 态与

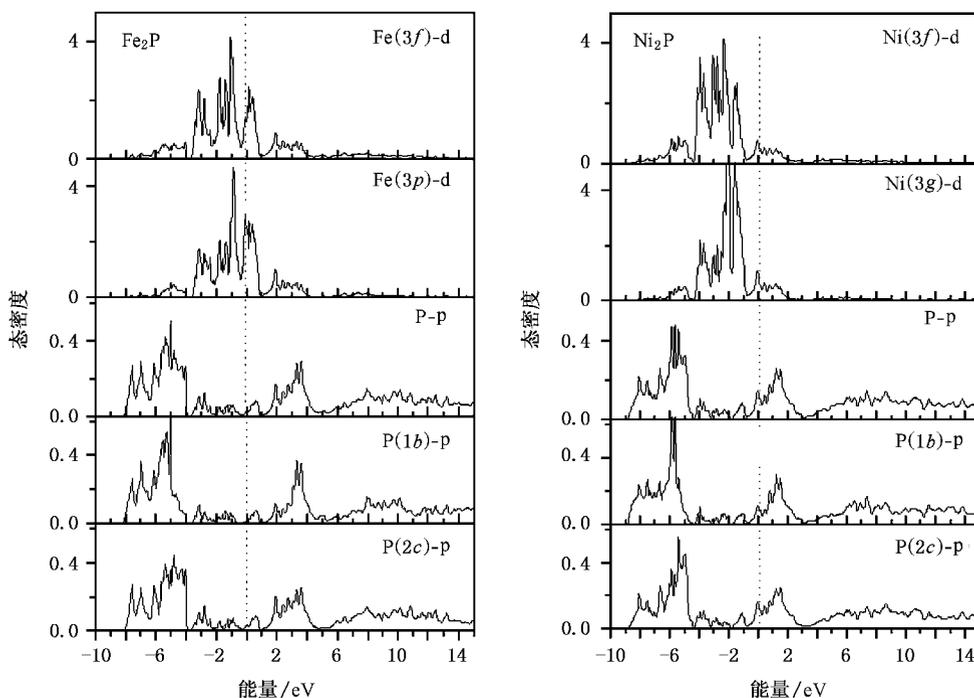


图 6 顺磁性 Fe_2P 和 Ni_2P 理论计算 DOS 图

Γ_p 态分别在 0—4 eV 和 -2 eV 区域处有很大交叠,也就是说金属原子的 d 态与磷原子的 p 态存在较强杂化,这也是 Fe、Ni-K 吸收边前峰复杂形成的部分原因(实验结果见图 4 所示);其次,观察 Γ_p 在费米边以上的未占据态 DOS 分布曲线, Fe_2P 中两不同格点 P-pDOS 的尖锐部分都主要分部在 $0 < E < 5$ eV 区域,在费米边上 5 eV 处结束,而 Ni_2P 中两不同格点的 P-pDOS 的尖锐部分主要分布在 $0 < E < 3$ eV 处,在费米边上 3 eV 处截止,比 Fe_2P 中 P-p 尖锐部分分布明显窄 2 eV 左右,这与 Fe_2P 中 P-K 边白线峰展宽(3.8 eV)比 Ni_2P 中 P-K 白线峰展宽(2.0 eV)宽 1.8 eV 的实验拟合结果相符合(见图 5 所示),再仔细观察 P 原子总 pDOS 分布曲线(P-p), Fe_2P 在未占据态 8 和 10 eV

处各有一极大值,且强度相等,而在 Ni_2P 中 P-p DOS 中两极大值位于费米边以上约 6 eV 和 8.2 eV 处,若结合实验展宽考虑,可以看出 6 eV 处强度稍低,此与图 5 中 Fe_2P 的 P-K XANES 曲线中 C 点与点 B 点强度相近, Ni_2P 的 P-K XANES 曲线中, C 点强度大于 B 点的实验测量结果相一致.

3.3. 铁磁性 DOS 计算

为进一步了解这种材料电子结构和磁学性质的关系,我们利用基于 FLAPW 的 GGA 近似对铁磁性 Fe_2P 和 Ni_2P 能态密度分别进行了计算,设置参数与各自计算顺磁性 DOS 时参数相同.

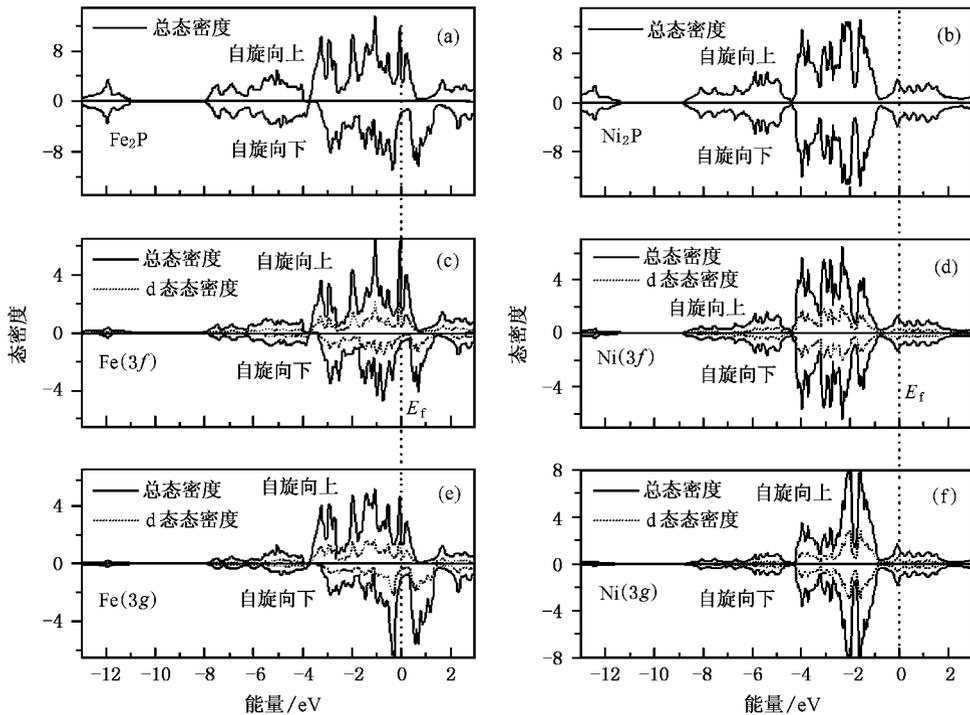


图 7 铁磁性 Fe_2P 和 Ni_2P 理论计算 DOS 图 (a)(c)(e) Fe_2P (b)(d)(f) Ni_2P

图 7 中给出了考虑电子自旋和铁磁性计算出的磷化物总态密度(图 7(a)(b)),金属原子总态密度(图 7(c)–(f)中实线)和 d 态态密度(图 7(c)–(f)中虚线),由于非磁性元素 P 的 DOS 在考虑材料显顺磁性与铁磁性时计算结果并无明显差异,此文中没有给出.如图 7(a)(c)(e)所示,在 Fe_2P DOS 计算结果中明显可以观察到无论是 Fe(3g)还是 Fe(3f),它们的自旋向上 DOS 与自旋向下 DOS 曲线所覆盖的面积大小明显不同,比较 Fe(3g)与 Fe(3f)的 DOS 分布曲线,其

中 Fe(3g)自旋向上与向下 DOS 面积差别更明显,由此可知 Fe_2P 的磁性主要来自于 Fe(3g)格点原子,且利用 GGA 近似方法计算出的 Fe(3f)和 Fe(3g)原子磁矩分别为 $0.2043\mu_B$ 、 $1.2325\mu_B$,单胞磁矩为 $4.0729\mu_B$,可知 Fe(3g)原子磁矩明显较大,此计算结果与文献[12]中子散射测量结果($0.38\mu_B$, $1.78\mu_B$)相近.由此可以推断在磷化物 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}$ 中,当掺入少量 Ni 原子时,由于优先取代 Fe(3f),从而对磁矩影响不大,不足以引起铁磁相到顺磁相的转变,但当掺进较多 Ni 原

子时,一部分 $\text{Fe}(3g)$ 也被逐渐取代,此时却对磁矩影响较大,可能形成顺磁相,这与 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}$ 中 $x < 0.8$ 时显铁磁性,当 $x > 0.8$ 时,却显顺磁性的实验结论基本相符^[12].再观察图 7(b)(d)(f) 铁磁性 Ni_2P 的 DOS 计算结果,自旋向上与自旋向下的 DOS 图并没有显著差异,且理论计算 $\text{N}(3f)$, $\text{N}(3g)$ 原子磁矩也分别为 $-0.00011\mu_B$, $0.00008\mu_B$, 单胞磁矩为 $-0.00004\mu_B$, 均接近于 0, 此结论也正与一般情况下 Ni_2P 显顺磁性的特性相验证.

4. 结 论

本文从磷化物 $M_2\text{P}$ ($M = \text{Fe}, \text{Ni}$) 中金属原子和 P 原子存在的不同格点出发,结合 XANES 实验谱图,多重散射理论和 DOS 理论计算分别得出不同格点对原子结构,电子结构和磁性性质不同的影响:

1. 利用多重散射理论计算不同格点的 Ni-K, Fe-K 边近边吸收谱,分析不同格点分别对金属原子 K 边吸收谱的贡献,结合 Fe_2P , Ni_2P 和不同 x 掺杂量的 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}$ ($x = 0.1, 0.25, 0.5$) 近边谱实验测量结果,得出 Ni 原子在取代 Fe 原子过程中,优先取代 $3f$ 格点的位置.

2. 根据 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}$ ($x = 0, 0.1, 0.25, 0.5, 1$) 不同 x 掺杂量的 P-K 边近边吸收谱实验测量结果,发现 Ni 原子在取代 Fe 原子过程中, P-K 近边谱白线峰展宽逐渐减小,这与非磁性 Ni_2P 与 Fe_2P 中 P 原子的 pDOS 计算结果相一致.

3. 结合理论计算出的铁磁性 Fe_2P 不同格点 DOS 分布曲线和原子磁矩大小,可知 Fe_2P 磁性主要来源于 $\text{Fe}(3g)$ 格点,并且考虑铁磁性时 Ni_2P 计算结果显示两种不同格点原子磁矩均接近于 0, 这与 Ni_2P 一般显示泡利顺磁性结果相符合.

[1] Srivastava B K, Ericsson T 1987 *J. Phys. C: Solid State Phys* 463
 [2] Ishida S, Asano S, Ishida J 1987 *J. Phys. F: Met. Phys* 17 475
 [3] Tobola J, Bacmann M, Fruchart D 1996 *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 708
 [4] Balli M, Fruchart D, Gignoux D 2007 *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 358
 [5] Tobola J, Kaprayk S 1997 *Journal of Alloys and Compounds* 65
 [6] Wu Xiang, Qin Shan, Wu Ziyu 2006 *Phys. Rev. B* 73 134103
 [7] Ankudinov A, Rehr J 2000 *Phys. Rev. B* 62 2437
 [8] Krause M Q, Oliver J H 1979 *J. Phys. Chem. Ref. Data* 18 2
 [9] Taguchi M, Uozumi T, Kotani A 1997 *J. Phys. Soc. Jpn.* 66 247

[10] Caliebe W A, Kao C C, Hastings J B 1998 *Phys. Rev. B* 56 13452
 [11] Taguchi M, Parlebas J C 2000 *Phys. Rev. B* 61 2553
 [12] Zach R, Tobola J, Sredniawa B 2004 *Journal of Alloys and Compounds* 383 322
 [13] Blaha P, Schwarz K, Luitz J 2000 *Vienna University of Technology Vienna*
 [14] Li H M, Wu X, Li J, Chen D L, Chu W S, Wu Z Y 2007 *Acta Phys. Sin.* 56 7201 (in Chinese) [李海铭、巫翔、李炯、陈栋梁、储旺盛、吴自玉 2007 物理学报 56 7201]
 [15] White J A, Bird D M 1994 *Phys. Rev. B* 50 4954

X-ray absorption near-edge structure spectroscopy research on electronic structures and magnetic properties of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}$ *

Ma Chen-Yan¹⁾ Cui Ming-Qi^{1)†} Zhang Ling-Yun²⁾ Wu Xiang¹⁾ Zhou Ke-Jin¹⁾ Wu Zi-Yu¹⁾ Chen Xing¹⁾
Zhao Yi-Dong¹⁾ Zheng Lei¹⁾

¹⁾ *Institute of High Energy Physics, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*

²⁾ *National Synchrotron Radiation Research Center, Xinzhu 30076, China*

(Received 27 November 2007; revised manuscript received 22 February 2008)

Abstract

The Fe_2P , Ni_2P and $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}$ compounds ($x = 0.1, 0.25, 0.5$) are studied by X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy at the Fe, Ni and P *K*-edges. Combined with full multiple-scattering approach calculations of XANES, different contributions of 3*f*, 3*g* crystallographic positions to XANES spectra for metal atoms are discussed. It was found that the Ni atom prefers to substitute Fe (3*f*) sites when introducing Ni atoms. The first-principle density of states calculations were performed and the results show that unoccupied P *p*-projected DOS of paramagnetic Fe_2P and Ni_2P are matched with their *K*-edges XANES spectroscopy. Comparison with DOS calculations for ferromagnetic Fe_2P , indicates that the magnetism of Fe_2P is mostly due to Fe (3*g*) sites. The magnetic moments calculated for Ni (3*f*) and Ni (3*g*) sites of ferromagnetic Ni_2P approach zero, which is in accordance with the conclusion that Ni_2P generally appears paramagnetic.

Keywords: X-ray absorption near-edge structure spectroscopy, electronic structure, full multiple-scattering approach, density of states

PACC: 7870D, 7115M, 7280G

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10775150).

† Corresponding author. E-mail: cuiqm@ihep.ac.cn