

高压下 γ' -Fe₄N 晶态合金的声子稳定性与磁性

成泰民 孙腾 张龙燕 张新欣 朱林 李林

Phonon stability and magnetism of γ' -Fe₄N crystalline state alloys at high pressure

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

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 156301 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.156301

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.156301>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I15>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高压下有序晶态合金 Fe₃Pt 的低能声子不稳定性及磁性反常

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

物理学报.2015, 64(14): 146301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.146301>

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 γ' -Fe₄N晶态合金的声子稳定性与磁性*

成泰民^{1)†} 孙腾¹⁾ 张龙燕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30日收到; 2015年3月23日收到修改稿)

利用基于密度泛函理论的第一性原理研究了高压下有序晶态 γ' -Fe₄N合金的晶格动力学稳定性与磁性. 对比没有考虑磁性的 γ' -Fe₄N的声子谱, 得出压力小于1 GPa时, 自发磁化诱导了铁磁相 γ' -Fe₄N基态晶格动力学稳定. 压力在1.03—31.5 GPa时, Σ 线上的点(0.37, 0.37, 0)、对称点 X 和 M 上相继出现了声子谱软化现象. 压力在31.5—60.8 GPa时, 压致效应与自发磁化对诸原子的作用达到了稳定平衡, 表现出了声子谱稳定. 压力大于61.3 GPa时, 随着压力的增大压力诱导体系动力学不稳定性越强. 通过软模相变理论对于 γ' -Fe₄N, 在10 GPa下的声学支声子的 M 点处软化现象的处理, 发现了动力学稳定的高压新相 $P2/m$ -Fe₄N. 压力小于1 GPa时高压新相 $P2/m$ -Fe₄N是热力学稳定的相, 且磁矩与 γ' -Fe₄N的磁矩几乎相同. 2.9—19 GPa时, $P2/m$ 相的焓比 γ' 相的焓小, 基态结构更稳定. 大于20 GPa时, 两相磁矩几乎相同.

关键词: 铁磁性坍塌临界压力, 软模相变, 第一性原理, γ' -Fe₄N

PACS: 63.20.-e, 75.60.Jk, 61.50.Ks, 75.50.Cc

DOI: 10.7498/aps.64.156301

1 引言

由于铁氮化合物中 γ' -Fe₄N的优异的磁性能和化学稳定性受到研究人员的广泛关注^[1-8]. γ' -Fe₄N具有立方结构, 由于 γ -Fe的面心处的6个Fe构成的8面体间隙(γ -Fe的体心处) N原子的溶入, 使得面心立方的 γ -Fe的晶格常数膨胀了^[1-5], 其空间群为 $Pm\bar{3}m$. Kokado等^[6]第一性原理计算了 γ' -Fe₄N电子结构和自旋极化率的随能量的变化规律, 并利用久保公式Slater-Koster紧束缚模型分析了导电性, 他们的计算结果在费米能级处自旋极化率约为100%, 这是5倍于 α -Fe的自旋极化率. 近几年, 在 γ' -Fe₄N的晶体结构基础上, 不等价位置的原子替换的方法研究了体系的电子结构, 化学键, 弹性等^[9-15], 这些工作对 γ' -Fe₄N具有机械稳定性, 化学稳定性和较高的饱和磁化强度等的机理

的理解很有帮助. Rebaza等^[16]利用全电势线性级加平面波法和PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)^[17]方法和广义梯度近似(GGA)方法作为赝势, 研究了不同压力作用在 γ' -Fe₄N上时, 不等价Fe的磁性变化规律, 他们指出随着晶格常数的变化, 顶角处Fe2的磁矩基本为常数, 而面心处Fe1的磁矩随着晶格常数的变化而不断变化. 这个变化是由自旋朝上和自旋朝下能带的不同造成的, Fe1磁矩的改变主要是由 d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} 和 $d_{(x^2-y^2)}$ 轨道电子态分布变化引起的. Zhang^[18]利用密度泛函理论研究 γ -Fe中磁矩诱导声子的工作, 这引起了我们的关注. 因为, 在高压下 γ' -Fe₄N的晶格动力学角度研究声子谱稳定性及分析的工作还没有报道过. 为了更加深入理解 γ' -Fe₄N微观及宏观动力学性质, 我们系统地研究了磁矩对 γ' -Fe₄N的声子谱的影响以及压力诱导下的声子特性. 压力导致的铁磁性晶态合金的软模相变的实验研究很少有报道, 其主要原

* 国家自然科学基金(批准号: 11374215)和吉林大学超硬材料国家重点实验室开放课题资助项目(批准号: 201304), 中国博士后科学基金面上资助项目(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

因在于：高压下非弹性中子散射实验或者拉曼散射实验测定整个布里渊区的声子谱具有困难，而且必须同时测定体系的磁性和晶体结构这就加大了实验的难度。而基于密度泛函理论的第一性原理可以计算体系在整个布里渊区上的声子谱，这为晶态物质的软模相变^[19-24]研究提供了计算技术^[25]。我们借鉴上述理论和计算技术处理了10 GPa下的 γ' -Fe₄N在M点处的声学支声子软化，发现了高压新相P2/m-Fe₄N。

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^[26-28]。电子间的交换关联作用选择PBE^[17]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(PAW)^[29]方法计算，Fe原子的3d⁷4s¹和N原子的2s²2p³作为价电子组态处理。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10×10×10，平面波基函数的截断能量取为800 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修正的线性四面体方法^[30]以获得更高的精度。电子和离子

弛豫的自洽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10 GPa下的Pm $\bar{3}m$ 结构Fe₄N的横向声学支声子与纵向声学支声子的色散在布里渊区对称点M(0.5 0.5 0)处出现的虚频，我们利用Phonopy软件^[25]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(扩胞后的晶格参数为 $a = b = a_0 = 7.40857 \text{ \AA}$, $c = 0.5a_0$)在XY平面(即[100]-[010]平面)上按虚频对应的极化向量方向对于Fe和N原子做了移动，对应于每一次相对移动0.1时，Fe和N的移动大小如表1所示。在表1中被移动的各个原子的移动方向(相对于[100]晶向的在XY平面上的角度)始终不变，它属于位移型相变，相对移动0.9时体系出现了总自由能最低的结构，此结构对应的空间群为P2/m。

P2/m-Fe₄N的计算细节和精度采用了与Pm $\bar{3}m$ -Fe₄N相同的计算细节和精度，但是积分网格采用了 $5 \times 7 \times 5$ ，声子部分的计算采用了 $2 \times 3 \times 2$ 的超胞。

表1 在10 GPa下，各个原子相对于[100]晶向移动的角度，相对移动0.1时，各原子相对于Pm $\bar{3}m$ 结构 $2 \times 2 \times 1$ 扩胞的晶格常数 a 的相对移动步长 Δd 的值

Table 1. The angle relative to the crystal orientation of [100] and relative displacement Δd relative to the lattice parameters a_0 with the $2 \times 2 \times 1$ supercell of the Pm $\bar{3}m$ structure of each atoms with the relative movement of 0.1 at 10 GPa.

原子	初始位置	移动后位置	角度/(°)	$\Delta d/\text{\AA}$
Fe1	(0.25, 0.25, 0.0)	(0.2520, 0.2503, 0.0)	9.52	0.000038072
Fe1	(0.25, 0.75, 0.0)	(0.2480, 0.7497, 0.0)	189.52	0.000038072
Fe1	(0.75, 0.25, 0.0)	(0.7480, 0.2497, 0.0)	189.52	0.000038072
Fe1	(0.75, 0.75, 0.0)	(0.7520, 0.7503, 0.0)	9.52	0.000038072
Fe2	(0.0, 0.0, 0.0)	(0.0002, 0.0013, 0.0)	80.48	0.000015187
Fe2	(0.0, 0.5, 0.0)	(0.9998, 0.4987, 0.0)	260.48	0.000015187
Fe2	(0.5, 0., 0.0)	(0.4998, 0.9987, 0.0)	26.48	0.000015187
Fe2	(0.5, 0.5, 0.0)	(0.5002, 0.5013, 0.0)	80.48	0.000015187
N	(0.25, 0.25, 0.5)	(0.2501, 0.2500, 0.5)	9.52	0.000000134
N	(0.25, 0.75, 0.5)	(0.2499, 0.7500, 0.5)	189.52	0.000000134
N	(0.75, 0.25, 0.5)	(0.7499, 0.2500, 0.5)	189.52	0.000000134
N	(0.75, 0.75, 0.5)	(0.7501, 0.7500, 0.5)	9.52	0.000000134

表2 在0 GPa和10 GPa下, Fe₄N晶态合金的晶体结构、晶格常数、原子位置、磁矩

Table 2. Crystal structures, lattice parameters, atomic positions and magnetic moments of Fe₄N under 0 GPa or 10 GPa.

晶体结构	晶格常数/Å	原子位置	磁矩 μ _B /f.u.
<i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 0 GPa	$a = 3.795$ (3.780 ^a), 3.797 ^b), 3.790 ^c), 3.748 ^d)	Fe1 : 3c (0.5, 0, 0.5)	Fe1 : 2.336 (2.307 ^a), 2 ^b)
		Fe2 : 1a(0, 0, 0)	Fe2 : 2.951 (2.972 ^a), 3 ^b)
		N: 1b(0.5, 0.5, 0.5)	N: 0.026 (0.050 ^a)
			tot: 9.983 (10.01 ^a)
<i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 10 GPa	$a = 3.70463$	Fe1 : 3c(0.5, 0, 0.5)	Fe1 : 1.746
		Fe2 : 1a(0, 0, 0)	Fe2 : 2.935
		N: 1b(0.5, 0.5, 0.5)	N: -0.007
			tot: 8.164
<i>P2</i> / <i>m</i> 10 GPa	$a = 5.24780$ $b = 3.71980$ $c = 5.24780$	Fe1 : 1e(0.5, 0.5, 0.0)	Fe1 : 1.989
		Fe2 : 2m(0.72940, 0.0, 0.72930)	Fe2 : 1.939
		Fe3 : 2m(0.76405, 0.0, 0.23587)	Fe3 : 2.927
		Fe4 : 1b(0.0, 0.5, 0.0)	Fe4 : 1.965
		Fe5 : 1f(0.0, 0.5, 0.5)	Fe5 : 1.976
		Fe6 : 1h(0.5, 0.5, 0.5)	Fe6 : 1.577
		N: 2h(0.74894, 0.5, 0.74893)	tot: 17.240

a) 文献 [10], b) 文献 [31], c) 文献 [32], d) 文献 [33].

对γ'-Fe₄N的优化后的晶体结构信息见表2. 可见, 我们的计算结果与前人工作 [10,31-33] 符合较好表明我们的计算是可靠.

3 结果与讨论

由图1(a)的焓差曲线可知, 在压力小于237 GPa时, 考虑电子自旋极化(考虑磁性)的γ'-Fe₄N比没有考虑电子自旋极化(不考虑磁性)体系稳定. 随着压力的增大, 考虑电子自旋极化体系相对于没有考虑电子自旋极化体系的焓差逐渐减小. 压力大于237 GPa时, 考虑电子自旋极化体系的焓与没有考虑电子自旋极化体系的焓是一样. 从图1(b)与(c)可知, 压力点237 GPa是γ'-Fe₄N体系铁磁性坍塌的临界压力P_C. 从图1(b)可知, 顶角处Fe2的磁矩随压力的变化较缓慢, 只是在临界压力附近急剧变化. 而面心处的Fe1的磁矩在压力小于40 GPa范围, 随压力的增加急剧减小, 而大于40 GPa时Fe1的磁矩随压力的变化是几乎是线性减小直至体系铁磁性完全坍塌. 这一计算结果与文献 [16] 的结果较相符. 图1(c)可知, 体系的磁矩是Fe1和Fe2的3d电子贡献的.

由图2可知, 在0 GPa压力下, *Pm* $\bar{3}$ *m*结构Fe₄N的晶态合金, 在整个布里渊区, 图2(a)和(b)可看出, 具有铁磁性的*Pm* $\bar{3}$ *m*结构Fe₄N的声子谱

没有出现虚频, 从图2(b)可知, 在低能声子谱区, 体心处的N原子几乎对声子态密度没有贡献, 而面心处的Fe1和顶角处Fe2贡献是主要的. 说明具有铁磁性的Fe₄N晶态合金的*Pm* $\bar{3}$ *m*结构是基态稳定结构. 在高频区(20 THz附近)的光学支声子态密度

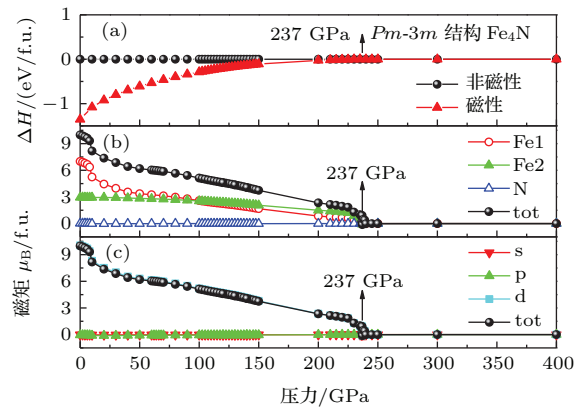


图1 (网刊彩色) *Pm* $\bar{3}$ *m*结构Fe₄N的焓差和磁矩随压力的变化 (a) 考虑电子自旋极化体系相对于没有考虑电子自旋极化体系的焓差; (b) 不等价原子对体系的磁矩贡献和总磁矩. (c) 不同轨道电子对体系的磁矩贡献和总磁矩

Fig. 1. (color online) The enthalpy difference and magnetic moments of Fe₄N with the *Pm* $\bar{3}$ *m* structure changing with pressure: (a) The enthalpy difference of Fe₄N with and without considering the electron spin polarization; (b) the contribution to the magnetic moments by the unequal atoms and total magnetic moments; (c) the contribution to the magnetic moments by different orbit and total magnetic moments.

可知, 其贡献主要由N与Fe1的相对振动引起的并且N原子的贡献巨大, 但是Fe2原子几乎没有贡献, 这是因为面心处的Fe1与N的键长小于顶角处Fe2与N的键长(参见图3), 而且在此频率区, 光学支声子模式相关的强烈的N原子的振动只对其最近邻的Fe1原子引起了振动, 而对Fe2原子的振动几乎没有作用. 从图2(c)和(d)可看出, 没有考虑磁性时, $Pm\bar{3}m$ 结构Fe₄N晶态合金的声子谱出现低能声子软化现象(即出现了虚频). 从图2(c)可知, 在G点三支声学支声子没有出现软化(见 Σ 线), 只有光学支声子出现了虚频, 而且在S线上的R点附近低能声子出现了6支虚频(见图2(c)), 这说明

必有低能光学支声子出现了虚频. 从图2(d)可知主要是由面心处的Fe1的振动引起了上述低能声子的虚频, 但是顶角处的Fe2的振动对虚频几乎没有贡献. 而且体心处的N也有对虚频的贡献(见图2(d)), 这再一次说明低能光学支声子出现了虚频. 因为Fe原子的原子量远大于N原子, 因此, 声学支声子而言主要由重原子Fe的贡献是占主要的, N原子的贡献应该可以忽略的. 这说明图2(d)处的N原子对虚频的贡献是由面心处Fe1与体心处的N的相对振动相关的光学支声子引起的. 说明不考虑体系磁性时, Fe1与N在此体系中的平衡位置处, 处于不稳定平衡状态.

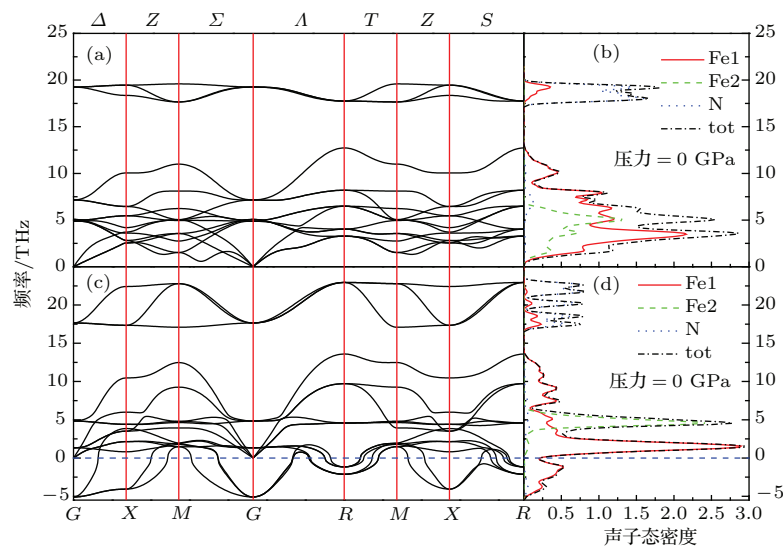


图2 (网刊彩色) 在0 GPa下, $Pm\bar{3}m$ 结构Fe₄N的晶态合金声子谱和对应的声子态密度 (a) 考虑电子自旋极化体系的声子谱; (b) 对应的声子态密度; (c) 不考虑电子自旋极化体系的声子谱; (d) 对应的声子态密度
 Fig. 2. (color online) The phonon spectrum and the corresponding phonon density of states of $Pm\bar{3}m$ structure Fe₄N crystalline alloy at 0 GPa: (a) The phonon spectrum of the system with consideration of electron spin polarization; (b) is the corresponding phonon density of states; (c) the phonon spectrum of the system without consideration of electron spin polarization; (d) is the corresponding phonon density of states.

Zhang^[18] 对于 γ -Fe的声子谱研究表明, 如果不考虑Fe的磁矩计算结果声子谱没有出现虚频, 但是考虑Fe的磁矩后出现了虚频现象. 他们认为Fe的磁矩诱导了 γ -Fe体系的声子软化. 考虑Fe的磁矩时 γ' -Fe₄N的声子谱稳定没有出现虚频, 这说明在 γ -Fe(考虑Fe原子的磁矩)中处于晶格动力学不稳定平衡状态的Fe原子, 由于在体心处填隙N原子后, γ' -Fe₄N体系的自发磁化导致各个Fe原子的磁矩重新分布, 并诱导了体系声子谱稳定. 所以我们认为在 γ' -Fe₄N体系的声子谱的稳定性与磁振子-声子的相互作用^[34]密切相关.

为此我们对 γ' -Fe₄N的各化学键长随压力的变化规律进行了分析. 通过图3的各原子之间的键长随压力的变化曲线可知, Fe1-N的键长最短且相对于零压的键长差变化最慢; Fe2-N的键长最长相对于零压的键长差变化最快; Fe1-Fe2键长与相对于零压的键长差随压力的变化程度在Fe1-N和Fe2-N的键长变化之间. 从而, 再一次可知N原子对Fe1的作用远大于Fe2的作用, 其作用结果呈现在磁矩(参见图1)和声子谱随压力的变化中. 为此我们对压力诱导下的 γ' -Fe₄N的声子谱进行了计算.

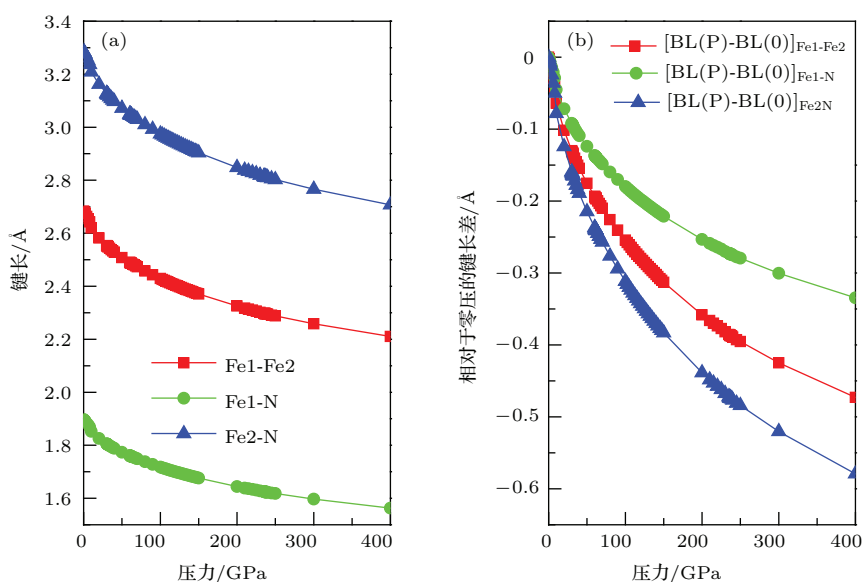


图3 (网刊彩色) (a) Fe1-Fe2, Fe1-N, Fe2-N 的键长随压力的变化; (b) Fe1-Fe2, Fe1-N, Fe2-N 的相对于零压的键长差随压力的变化

Fig. 3. (color online) (a) The bond length of Fe1-Fe2, Fe1-N and Fe2-N as a function of pressure; (b) the bond length of Fe1-Fe2, Fe1-N and Fe2-N relative to the bond length of ones in 0 GPa as a function of pressure.

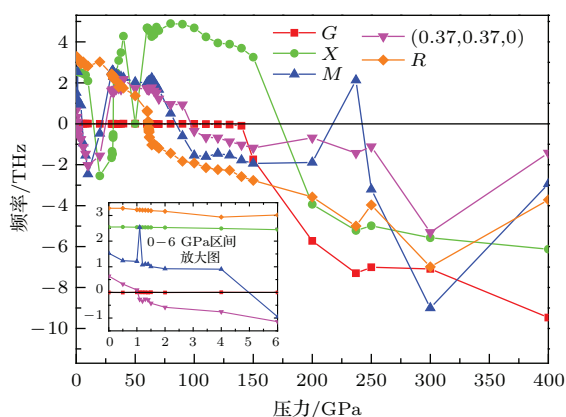


图4 (网刊彩色) 在布里渊区的主要对称点(G, X, M, R)及点(0.37, 0.37, 0)处 $Pm\bar{3}m$ 结构 Fe_4N 的低能声子模式随压力的变化

Fig. 4. (color online) The low-energy phonon modes of Fe_4N crystalline alloy of $Pm\bar{3}m$ structure in the main symmetry points (points G, X, M, and R) and point (0.37, 0.37, 0) in the Brillouin zone changing with pressure.

从图4可知, 压力小于1 GPa时, $Pm\bar{3}m$ 结构 Fe_4N 的声子谱没有出现虚频, 因此, $Pm\bar{3}m$ 结构是动力学稳定的基态结构. 压力大于1.03 GPa时, 开始在 Σ 线上的点 (0.37, 0.37, 0) 处出现虚频, 这个压力点近似满足 Landau 的压致软膜相变理论^[18-20] 确定的临界压力 P_C , P_C 满足 $\nu^2 - \nu_0^2 = c(P - P_C)$ 关系, 其中 ν_0 代表常压下的声子频率, c 代表比例系数. 压力约为5 GPa附近, M 点处开始出现了

虚频; 压力约为14.5 GPa附近, X 点处开始出现了虚频; 压力约为21.6 GPa附近, M 点的虚频被消除; 压力约为25 GPa附近, 点 (0.37, 0.37, 0) 的虚频被消除, 至此出现了压力诱导声子谱稳定的现象, 在31.5—60.8 GPa 压力区间体系的晶格动力学稳定; 压力约为61.1 GPa附近, R 点处开始出现了虚频; 压力约为84.7 GPa附近, M 处又开始出现了虚频; 压力约为97.2 GPa附近, Σ 线上的点 (0.37, 0.37, 0) 处又开始出现了虚频; 压力约为139.9 GPa附近, G 点处开始出现了虚频; 压力约为172.6 GPa附近, X 处又开始出现了虚频. 压力大于237 GPa时, 体系的磁性完全消失, 这时的声子谱与不考虑磁性时的 $Pm\bar{3}m$ 结构声子谱完全重合. 这说明, 压力的作用下, 有效地改变了原子间距, 改变了原子间电荷分布情况, 进而为原子间相互作用力的抵消提供了有利条件. 这种压力的作用与具有铁磁性的 γ' - Fe_4N 自发体积磁致伸缩之间竞争, 引起了上述低能声子的软化与声子谱稳定, 自发体积磁致伸缩的作用是驱使体系动力学稳定, 而压力的作用是驱使体系动力学不稳定. 在压力小于1 GPa时, 自发体积磁致伸缩的作用大于压力的作用, 从而体系的诸原子都处于稳定平衡位置. 而大于1.03 GPa时, 压致效应破坏了体系稳定平衡状态, 体系开始出现

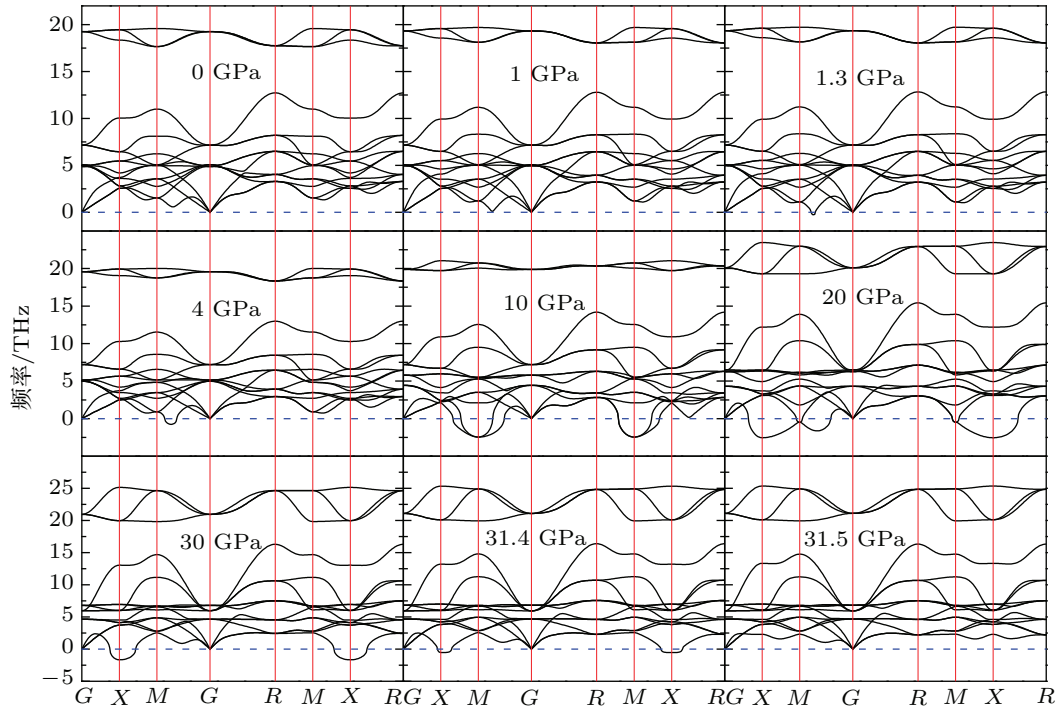


图5 $Pm\bar{3}m$ 结构 Fe_4N 晶态合金在如下不同压力下的声子谱 (压力: 0 GPa, 1 GPa, 1.3 GPa, 4 GPa, 10 GPa, 20 GPa, 30 GPa, 31.4 GPa, 31.5 GPa)

Fig. 5. The phonon spectrum of Fe_4N crystalline alloys of $Pm\bar{3}m$ structure at different pressures (0 GPa, 1 GPa, 1.3 GPa, 4 GPa, 10 GPa, 20 GPa, 30 GPa, 31.4 GPa, 31.5 GPa).

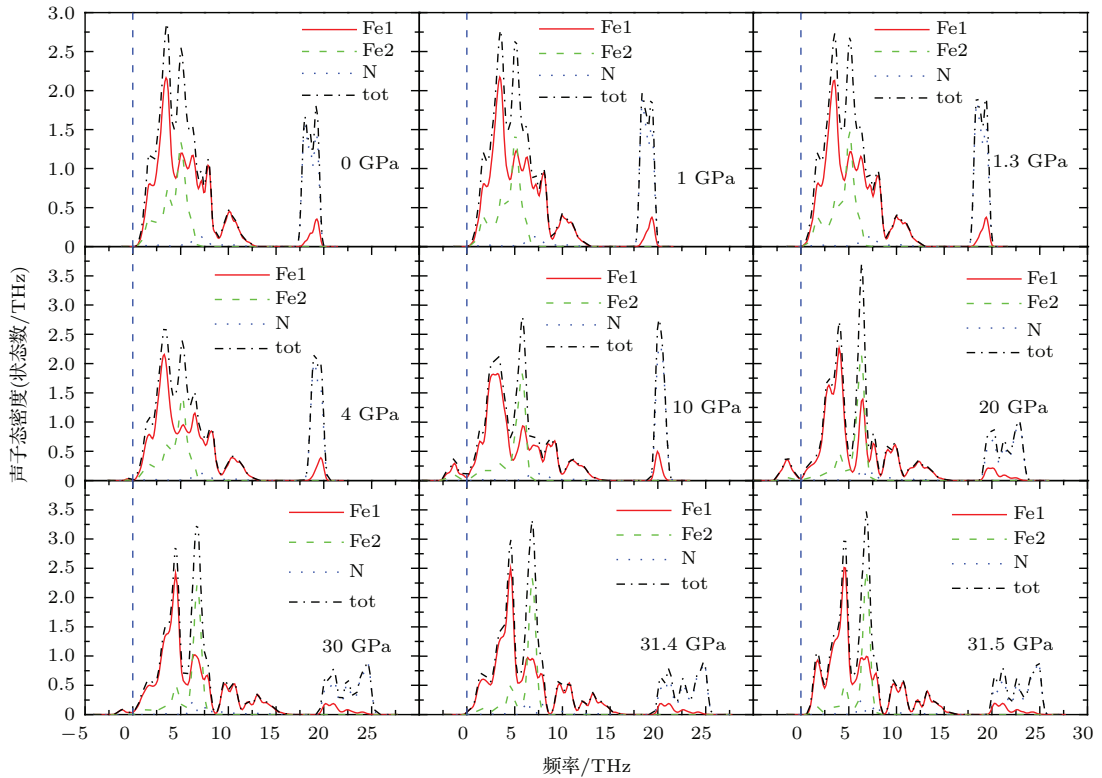


图6 (网刊彩色) $Pm\bar{3}m$ 结构 Fe_4N 晶态合金在如下不同压力下的声子态密度 (压力: 0 GPa, 1 GPa, 1.3 GPa, 4 GPa, 10 GPa, 20 GPa, 30 GPa, 31.4 GPa, 31.5 GPa)

Fig. 6. (color online) The phonon density of states of Fe_4N crystalline alloys of $Pm\bar{3}m$ structure at different pressures (0 GPa, 1 GPa, 1.3 GPa, 4 GPa, 10 GPa, 20 GPa, 30 GPa, 31.4 GPa, 31.5 GPa).

了低能声子软化现象(见图4至图6). 压力在31.5—60.8 GPa(见图4至图6)时, 压致效应与自发磁化对诸原子的作用达到了稳定平衡, 体系诸原子都具有了恢复力, 从而体系的诸原子在其稳定平衡位置的振动表现出了声子谱稳定. 但是, 经我们的计算没有考虑磁性的 γ' -Fe₄N的声子谱, 随着压力的增大越来越不稳定. 这再一次说明自发磁化诱导了具有铁磁相的 γ' -Fe₄N晶格动力学稳定性.

压力大于61.3 GPa时(见图4, 图7和图8), 压致效应彻底抵消了体系的稳定平衡状态, 部分原子处于不稳定平衡位置且恢复力被压致消失, 从而表现出声子谱虚频. 压力大于61.3 GPa时, 随着压力的增大体系的动力学不稳定性越来越显著. 压力大于237 GPa时(见图7和图8), 体系晶格动力学不稳定性与不考虑磁性时完全一致. 这说明, γ' -Fe₄N而言, 压力的作用是使其动力学不稳定.

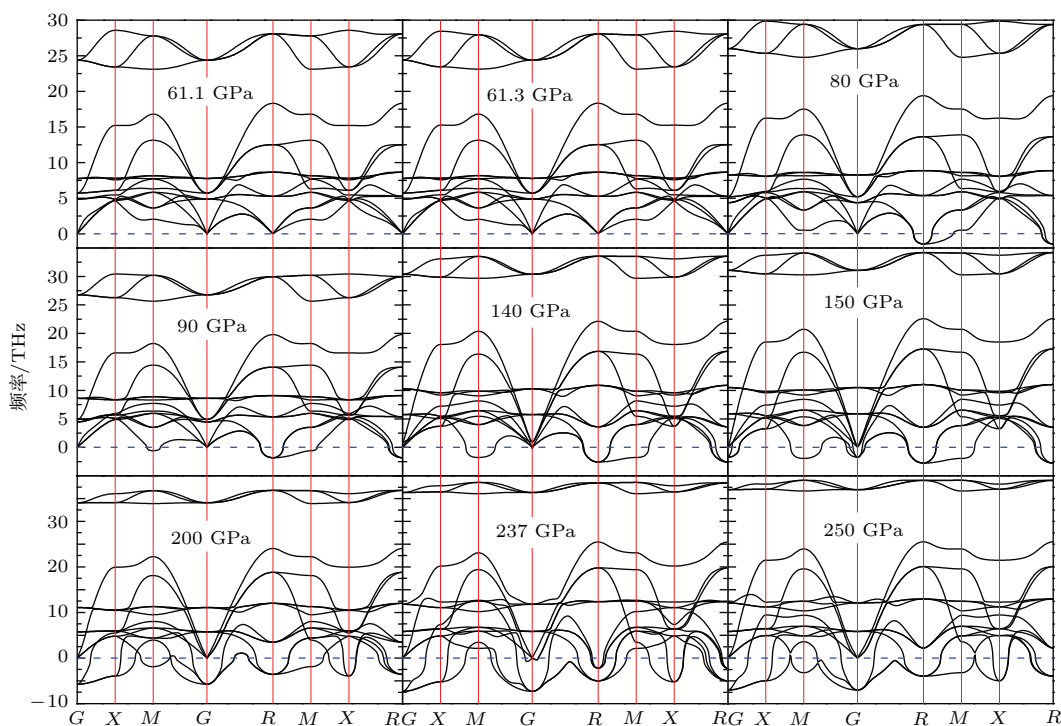


图7 $Pm\bar{3}m$ 结构 Fe₄N 晶态合金在如下不同压力下的声子谱(压力: 61.1 GPa, 61.3 GPa, 80 GPa, 90 GPa, 140 GPa, 150 GPa, 200 GPa, 237 GPa, 250 GPa)
 Fig. 7. The phonon spectrum of Fe₄N crystalline alloys of $Pm\bar{3}m$ structure at different pressures(61.1 GPa, 61.3 GPa, 80 GPa, 90 GPa, 140 GPa, 150 GPa, 200 GPa, 237 GPa, 250 GPa).

通过图5, 图6和图9可知, $Pm\bar{3}m$ 结构的 Fe₄N 晶态合金在 10 GPa 下, 纵向声学支声子与横向声学支声子在 M 点上出现了软化现象(见图5和图6). 在 10 GPa 下, 对此两支声学支声子软模, 我们利用软模相变理论首次找到了晶格动力学稳定的高压新相 $P2/m$ -Fe₄N(见图9(a), (b), 并见表1). 在零压下, 此高压新相 $P2/m$ -Fe₄N 的单位化学式(即分子 Fe₄N)的磁矩(9.930 μ_B /f.u.)与 $Pm\bar{3}m$ -Fe₄N 的磁矩(9.983 μ_B /f.u.)几乎相同(见图10(b)). 压力小于 1 GPa 时高压新相 $P2/m$ -Fe₄N 是热力学稳定的相(见图10(a)), 而且 $P2/m$ 结构的磁矩与 $Pm\bar{3}m$ 结构磁矩几乎相同, $P2/m$ 结

构的磁矩略小于 $Pm\bar{3}m$ 结构的磁矩约 0.05 μ_B /f.u. (见图10(b)); $P2/m$ -Fe₄N 在 1.1 GPa 附近磁矩急剧下降, 而后在 1.2—20 GPa 区间, 随压力的增大线性降低; 但是 $Pm\bar{3}m$ -Fe₄N 在 8.77 GPa 附近急剧下降, 而且压力小于 8.77 GPa 区间比 $P2/m$ -Fe₄N 磁矩大, 压力 8.79 GPa—19.5 GPa 区间比 $P2/m$ -Fe₄N 磁矩小(见图10(b)); 压力在 1.1—2.87 GPa 区间, $Pm\bar{3}m$ 结构比 $P2/m$ 结构基态稳定(见图10(a)); 压力在 2.9—19 GPa 区间, $P2/m$ 结构比 $Pm\bar{3}m$ 结构基态稳定(见图10(a)). 压力大于 20 GPa 时, 高压新相 $P2/m$ -Fe₄N 磁矩与 $Pm\bar{3}m$ 结构的 Fe₄N 几乎相同.

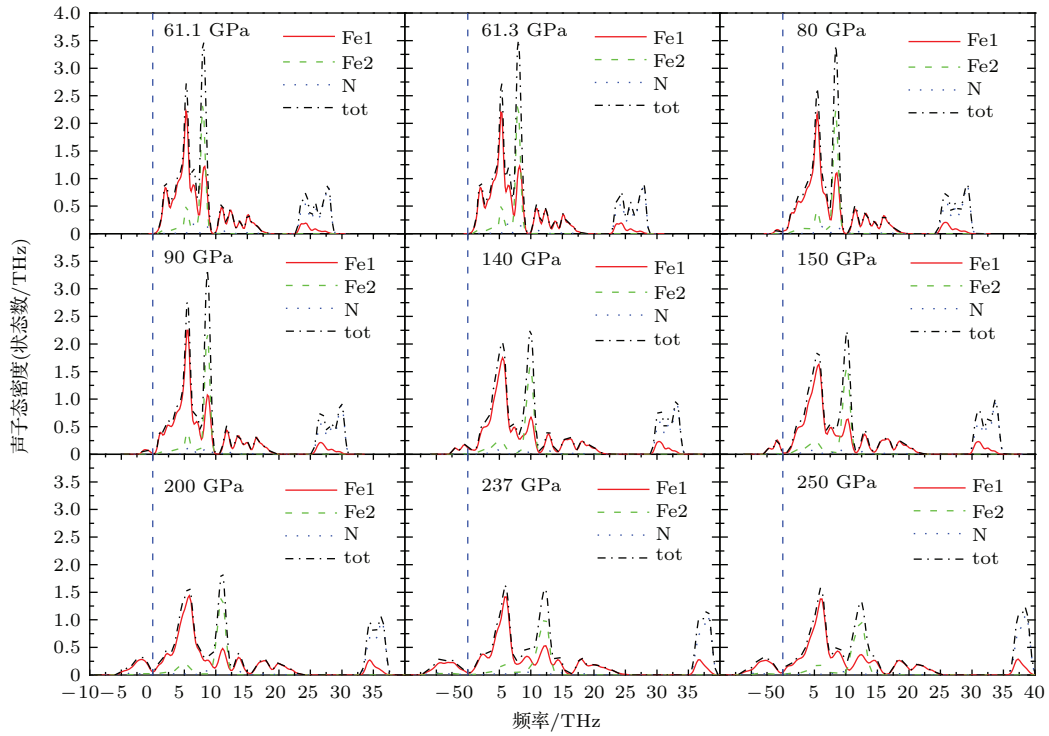


图8 (网刊彩色) $Pm\bar{3}m$ 结构 Fe_4N 晶态合金在如下不同压力下的声子态密度(压力: 61.1 GPa, 61.3 GPa, 80 GPa, 90 GPa, 140 GPa, 150 GPa, 200 GPa, 237 GPa, 250 GPa)

Fig. 8. (color online) The phonon density of states of Fe_4N crystalline alloys of $Pm\bar{3}m$ structure at different pressures(61.1 GPa, 61.3 GPa, 80 GPa, 90 GPa, 140 GPa, 150 GPa, 200 GPa, 237 GPa, 250 GPa).

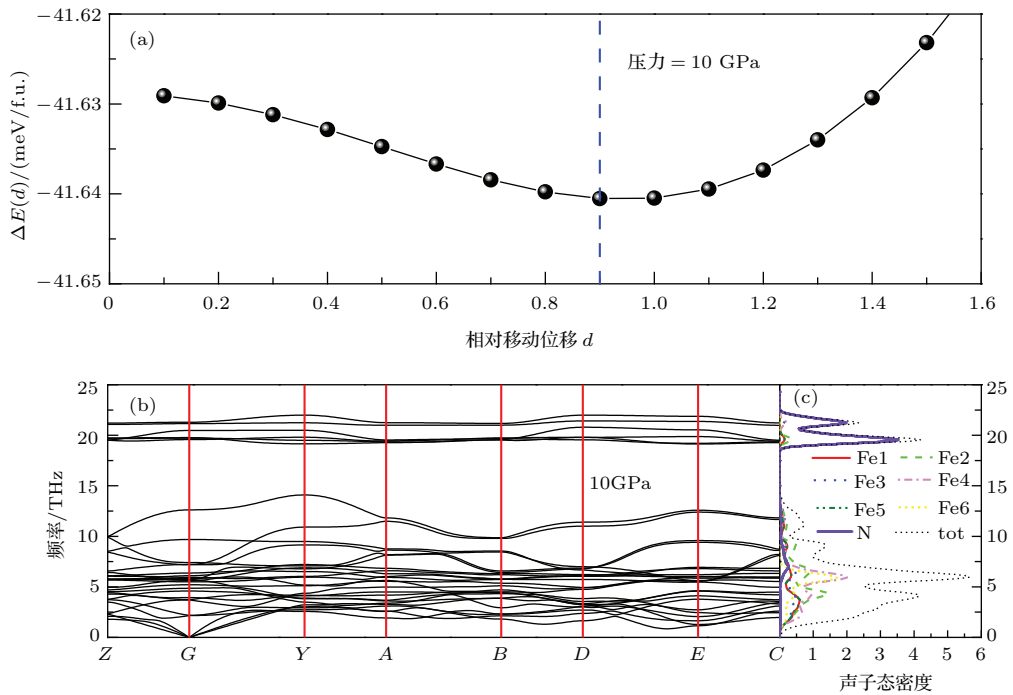


图9 (网刊彩色) 在 1 GPa 下, (a) 沿 M 点的低频声子软化模式移动 [100]-[010] 平面上的 Fe 原子和 N 原子得到的能量演化曲线; (b) $P2/m$ 结构 Fe_4N 晶态合金的声子谱; (c) 对应的声子态密度

Fig. 9. (color online) (a) Energy evolution curve of displacements of moving Fe and N atoms in plane [100]-[010] along the direction of soft mode of point M at 10 GPa; (b) the phonon spectrum of crystalline alloys Fe_4N - $P2/m$ structure at 10 GPa; (c) the corresponding phonon density of states at 10 GPa.

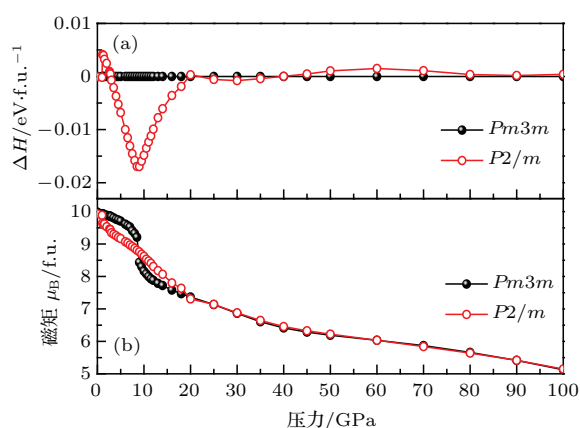


图 10 (网刊彩色)(a) $P2/m$ 结构的 Fe_4N 相对于 $Pm\bar{3}m$ 结构的 Fe_4N 焓差随压力的变化; (b) $P2/m$ 结构的 Fe_4N 与 $Pm\bar{3}m$ 结构的 Fe_4N 的磁矩随压力的变化

Fig. 10. (color online) (a) The enthalpy difference of Fe_4N between the $P2/m$ and $Pm\bar{3}m$ structure changing with pressure; (b) the magnetic moments of Fe_4N with the $P2/m$ and $Pm\bar{3}m$ structure changing with pressure.

4 结 论

通过高压下对有序 Fe_4N 晶态合金的磁性、晶格动力学、软模相变的第一性原理计算得到如下结论:

1) 压力大于 237 GPa 时, 考虑电子自旋极化体系的焓与没有考虑电子自旋极化体系的焓一样. 此压力点 237 GPa 是 γ' - Fe_4N 体系的铁磁性坍塌的临界压力 P_c . 顶角处 Fe2 的磁矩随压力的变化较缓慢, 只是在临界压力附近急剧变化. 而面心处的 Fe1 的磁矩在压力小于 40 GPa 范围, 随压力的增加急剧减小, 而大于 40 GPa 时 Fe1 的磁矩随压力的变化是几乎是线性减小直至体系铁磁性完全坍塌.

2) 在 γ -Fe 中处于晶格动力学不稳定平衡状态的 Fe 原子, 由于体心处填隙 N 原子后, γ' - Fe_4N 体系自发磁化导致各个 Fe 原子的磁矩重新分布, 并诱导了体系声子谱稳定.

3) 在压力小于 1 GPa 时, 自发体积磁致伸缩的作用大于压力的作用, 从而体系的诸原子都处于稳定平衡位置; 压力在 31.5—60.8 GPa 时, 压致效应与自发磁化对诸原子的作用达到了稳定平衡, 体系诸原子具有了恢复力, 从而体系的诸原子在其稳定平衡位置的振动表现出声子谱稳定; 压力大于 61.3 GPa 时, 压致效应彻底抵消了体系的稳定平衡状态, 部分原子处于不稳定平衡位置且恢复力被压致消失, 从而表现出声子谱虚频. 压力大于 61.3 GPa

时, 随着压力的增大体系的动力学不稳定越来越显著.

4) 通过软模相变理论, 首次报道了高压新相 $P2/m$ 结构的 Fe_4N 晶态合金, 压力小于 1 GPa 时高压新相 $P2/m$ - Fe_4N 是热力学稳定的相, 且磁矩与 $Pm\bar{3}m$ 结构的 Fe_4N 相差很小. 并且压力在 2.9—19 GPa 时, $P2/m$ 结构比 $Pm\bar{3}m$ 结构热力学稳定性好. 大于 20 GPa 时, 两者磁矩几乎相同. 这为高压下 (如 10 GPa) 制备有序 Fe_4N 晶态合金时 (因为 $P2/m$ 相焓远小于 $Pm\bar{3}m$ 相), 容易制备出单相 $P2/m$ 相, 而且在常压下 $P2/m$ 相的磁矩与 $Pm\bar{3}m$ 相的磁矩几乎差不多. 但新相的矫顽力及诸多磁性质没有通过 VSM (振动样品磁强计) 进行直接测量, 这为新相 $P2/m$ 的制备及物性的实验研究而言具有理论指导意义.

5) 对于磁性材料的应用而言, 其饱和磁化强度与矫顽力都对应用起决定性的作用. 高压下从理论上找到的 $P2/m$ 相的对称性低于 γ' 相, 因此其磁晶各向异性比 γ' 相的 Fe_4N 大, 在晶粒尺寸相同的情况下, 我们认为 $P2/m$ 相矫顽力比 γ' 相大. 所以, 我们预测 $P2/m$ 相的晶态合金 Fe_4N 具有磁存储媒质和磁头材料的潜在应用价值.

参考文献

- [1] Yamaguchi T, Sakita M, Nakamura M 1994 *J. Magn. Magn. Mater.* **215-216** 529
- [2] Chen S K, Jin S, Tiefel T H, Hsieh Y F 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 6247
- [3] Elliott N 1963 *Phys. Rev.* **129** 1120
- [4] Gallego J M, Boerma D O, Miranda R, Yndurain F 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 136102
- [5] Telling N D, Jones G A, Faunce C A, Grundy P J, Blythe H J, Joyce D E 2001 *J. Vac. Sci. Technol. A* **19** 405
- [6] Kokado S, Fujima N, Harigaya K, Shimizu H, Sakuma A 2006 *Phys. Stat. Sol.* **3** 3303
- [7] Kokado S, Fujima N, Harigaya K, Shimizu H, Sakuma A 2006 *Phys. Rev. B* **73** 172410
- [8] Blancá E P, Desimoni J, Christensen N E, Emmerich H, Cottenier S 2009 *Phys. Status Solidi B* **246** 909
- [9] Kong Y, Zhou R J, Li F S 1996 *Phys. Rev. B* **54** 5460
- [10] Lv Z Q, Gao Y, Sun S H, Qv M G, Wang Z H, Shi Z P, Fu W T 2013 *J. Magn. Magn. Mater.* **333** 39
- [11] Music D, Schneider J M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 031914
- [12] Wu Z J, Meng J 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 241901
- [13] Zhao E J, Xiang H P, Meng J, Wu Z J 2007 *Chem. Phys. Lett.* **449** 96

- [14] Takahashi Y, Imai Y, Kumagai T 2011 *J. Magn. Magn. Mater.* **323** 2941
- [15] Monachesi P, Bjorkman T, Gasche T, Eriksson O 2013 *Phys. Rev. B* **88** 054420
- [16] Rebaza A V G, Desimoni J, Blanca E P 2009 *Physica B* **404** 2872
- [17] Perdew J P, Burke S, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [18] Zhang W X 2011 *J. Magn. Magn. Mater.* **323** 2206
- [19] Landau L D 1937 *Phys. Z. Soviet.* **11** 26
- [20] Landau L D 1937 *JETP* **7** 19
- [21] Landau L D, Lifshitz E M 2007 *Statistical Physics* (Part I) *Third Edition* (Oxford: Butterworth-Heinemann) pp446–516
- [22] Scott J F 1974 *Rev. Mod. Phys.* **46** 83
- [23] Shirane G 1974 *Rev. Mod. Phys.* **46** 437
- [24] Baroni S, Gironcoli Sd, Corso A D, Giannozzi P 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 515
- [25] Togo A, Oba F, Tanaka I 2008 *Phys. Rev. B* **78** 134106
- [26] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [27] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [28] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [29] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [30] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [31] FRAZER B C 1958 *Phys. Rev.* **112** 751
- [32] Jacobs H, Rechenbach D, Zachwieja U 1995 *J. Alloys Compd.* **227** 10
- [33] Deng C M, Hou C F, Bao L L, Shi X R, Li Y W, Wang J G, Jiao H J 2007 *Chem. Phys. Lett.* **448** 83
- [34] Silberclitt R 1969 *Phys. Rev.* **188** 786

Phonon stability and magnetism of γ' -Fe₄N crystalline state alloys at high pressure*

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

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

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

(Received 30 December 2014; revised manuscript received 23 March 2015)

Abstract

By using projection augmented plane wave method (PAW) and based on the density functional theory, the stability of lattice dynamics and the magnetism of ordered crystalline alloy γ' -Fe₄N are studied at high external pressures. In comparison with the phonon spectrum of γ' -Fe₄N without considering the spin-polarization, it is found that the ground-state lattice dynamics stability of the ferromagnetic phase γ' -Fe₄N is induced by the spontaneous magnetization at pressures below 1 GPa. The phonon spectra at point (0.37, 0.37, 0) in line Σ , points X and M become softening at pressures between 1.03 and 31.5 GPa. The pressure-induced effect and the spontaneous magnetization effect on the atoms reach a stable equilibrium state at the pressures between 31.5 and 60.8 GPa, which result in the phonon spectrum stability. As the pressure exceeds 61.3 GPa, the system becomes more instable dynamically with the increase of the external pressure. The softening at point M of the acoustic phonon is treated by the soft-mode phase theory at 10 GPa, and a new dynamic stability high-pressure phase with a space group of $P2/m$ is found. This new phase is thermodynamically stable and possesses the same magnetic moments as that of γ' -Fe₄N at pressures below 1 GPa. The enthalpy value of the phase $P2/m$ is less than that of phase γ' at the pressures between 2.9 and 19 GPa, therefore its ground-state structure is more stable. As the pressure exceeds 20 GPa, both phases possess almost the same magnetic moments.

Keywords: ferromagnetic collapse at critical pressure, soft-mode phase theory, first principle, γ' -Fe₄N

PACS: 63.20.-e, 75.60.Jk, 61.50.Ks, 75.50.Cc

DOI: 10.7498/aps.64.156301

* 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 Postdoctoral 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