

Fe₅₂T₂ (T=Cr, Mn, Co, Ni) 合金 bcc 与 fcc 相结构的第一性原理研究

First principles on bcc and fcc phases structure of Fe₅₂T₂ (T=Cr, Mn, Co, Ni) alloys

董 雪¹, 马 爽¹, 武晓霞², 那日苏¹

(1 内蒙古师范大学 物理与电子信息学院, 呼和浩特 010022;

2 内蒙古科技大学 理学院, 内蒙古 包头 014010)

DONG Xue¹, MA Shuang¹, WU Xiao-xia², NA Ri-su¹

(1 College of Physical and Electronic Information, Inner Mongolia Normal

University, Hohhot 010022, China; 2 College of Science, Inner Mongolia

University of Science and Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia, China)

摘要: 运用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究稀释掺杂的 Fe₅₂T₂ (T=Cr, Mn, Co, Ni) 合金铁磁 bcc 相和反铁磁 fcc 相结构的晶格参数、磁性和两相的相对稳定性。结果表明: 晶格参数和体模量随掺杂元素 d 壳层电子个数的变化关系不能用简单的 d 能带填充图像解释, 说明 FeT 合金中存在较强的磁-结构耦合效应。FeT 合金的铁磁 bcc 相比反铁磁 fcc 相稳定。反铁磁相呈四方结构, 晶格常数 c/a 比值约为 1.07, 此相结构可能是一个亚稳态。晶格结构的变化引起电子的重新分布, 导致不同磁结构和局域原子磁矩。

关键词: Fe₅₂T₂ 合金; bcc 与 fcc 相结构; 相稳定性; 第一性原理计算

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2017.000002

中图分类号: O41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2019)03-0147-07

Abstract: The lattice parameter, local magnetic moment and the relative stability of ferromagnetic bcc and antiferromagnetic fcc phases structure of Fe₅₂T₂ (T=Cr, Mn, Co, Ni) alloys were studied by first principles method based on density functional theory. The results show that the dependence of lattice parameters and bulk modulus on the d shell electron number of dopant elements cannot be simply explained by the d band filling image. This fact suggests that there is a strong magneto-structural coupling effect in FeT alloys. For FeT alloys, the ferromagnetic bcc phase is more stable compared with the fcc phase. The antiferromagnetic phase is tetragonal with c/a ratio about 1.07, and this phase structure can be a metastable state. The change of lattice structure leads to redistribution of electrons, and thus results in different magnetic order and local magnetic moment.

Key words: Fe₅₂T₂ alloy; bcc and fcc phase structure; phase stability; first principles calculation

磁性材料的磁化状态或者磁有序性的电场调控是当前磁学研究的热点之一^[1], 在高密度信息存储和电场驱动的自旋电子学器件等领域具有广泛的应用前景。事实上, 过渡金属的磁性状态(磁有序性)与其晶体结构密切相关, 如金属铁的铁磁相为体心立方 bcc 结构(称为 α 相), 而低温面心立方 fcc 结构(称为 γ 相)为反铁磁性。Gerhard 等^[2]在 Cu(111) 衬底上生长了 2 个原子层(monolayer, ML) 的 Fe 纳米岛(薄膜), 沿垂直衬底方向施加电场时 Fe 纳米岛从 fcc 结构转变为 bcc 结构。通过第一原理计算发现, 伴随着 Fe 纳米岛的结构转变, 其磁性从反铁磁态(fcc)转变为

铁磁态(bcc), 而这一特性可被应用于电场调控的结构相变存储单元^[2-3], 因此针对 Fe 以及 Fe 基合金的不同相结构及其磁有序性的研究再次引起人们的重视。而对于类似 FeT(2ML)/Cu(111)体系^[2]的应用中, 基础 FeT 合金体材料应具有稳定的 bcc 结构, 为此应考虑两点: (1) FeT 合金与衬底 Cu 的晶格失配不应过大, 因此掺杂元素 T 应为原子半径接近于 Fe 的 3d 过渡金属, 如 Cr, Mn, Co, Ni 等; (2) FeT 合金中的 T 组分一般应小于 10%, 因为根据二元合金相图, Mn 和 Ni 在 α -Fe 中的固相溶解度均小于 10%^[4]。因此, 对 Cr, Mn 等掺杂的稀释 FeT 合金的 bcc 及 fcc 相结构

的稳定性和磁性的研究对具体应用有着重要的现实意义。

目前关于 Fe 以及 FeT 基合金的相稳定性以及 α - γ 相变机制的理论与实验研究较多^[5-11]。然而,由于 3d 过渡金属掺杂的二元 FeT 合金体系的磁性较为复杂,到目前为止,对合金局域磁矩的理解依然不清楚。Okatov 等^[12]通过第一原理计算,发现 Fe 的 α - γ 结构相变过程中 fcc 结构的磁性是非共线反铁磁态,而共线的反铁磁态具有最小的能量,但其晶体结构 c/a 比值约为 1.1 的 fct 结构。Mirzoev 等^[13]通过第一性原理计算,认为在铁磁 α -Fe 中固溶的 Mn 原子组分大于 3% 时,其磁矩与近邻 Fe 原子的耦合从反铁磁转变为近似铁磁耦合。Glaubitx 等^[14]通过 XMCD 技术研究发现,bcc FeNi 是铁磁性,合金中 Ni 的原子磁矩要大于金属 Ni 的磁矩。然而低温 FeNi 的相结构研究不全面,根据二元合金相图^[4]可以看出 Ni 很难溶入 bcc 相结构。另一方面,对低温 fcc 结构 FeNi 稀释合金(Ni 组分小于 10%)磁性的了解较少。Ortiz-chi 等^[15]研究发现,fcc 铁磁性的 FeCo 合金在 Co 的组分较小时保持了 fcc Fe 的高自旋(high spin, HS)和低自旋(low spin, LS)特性,而在 FeCo 合金中尚未发现反铁磁性的 γ 相。Wang 等^[16]通过第一性原理研究了 Cr, Ni, Ta 和 Zr 掺杂的 γ 相 Fe_{70}T_2 合金体系的磁性,发现当体系中产生类似于 fcc-hcp 相变的晶界时可能出现奇异的磁性转变。本工作采用密度泛函理论研究了稀释掺杂的 Fe_{52}T_2 (T=Cr, Mn, Co, Ni) 二元合金 bcc 和 fcc 相结构的晶格参数、磁性和相对稳定性,试图发现具有较强磁-结构耦合效应的双稳结构合金。

1 模型与计算

本计算是基于密度泛函理论^[17-18]的 VASP 程序

包^[19],在广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)框架下,采用 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)^[20]交换关联势和投影缀加平面波 PAW(projector augmented wave)方法^[21]。为了保证计算的收敛,平面波截断能选取为 500 eV,结构优化过程中,原子位置进行完全弛豫,电子自洽计算的能量收敛判据为 10^{-5} eV/atom,原子间作用力收敛标准为 0.01 eV/nm。布里渊区积分的 k 点取样采用 Monkhorst-Pack 的撒点方式^[22],bcc 相结构 k 点的网格取为 $12 \times 12 \times 12$,fcc(当 $c/a \neq 1$,但在其值附近应称 fct,为了方便本文用 fcc 代替)相结构 k 点网格取为 $12 \times 12 \times 8$ 。由于 Fe 具有很好的铁磁性,所以计算中采用了自旋极化的方式,应用 Murnaghan 方程^[23]拟合物态方程。

对于 Fe_{52}T_2 (T=Cr, Mn, Co, Ni) 二元合金的 bcc 相和 fcc 相,均采用有 54 个原子 $3 \times 3 \times 3$ 的超单胞模型,包含 52 个 Fe 原子和 2 个 T 原子,掺杂元素 T 的组分约为 3.7%,如图 1 所示,分别给出了 bcc 和 fcc 相结构,其中浅色和深色球分别代表 Fe 原子和掺杂原子 T。图 1(a)为 bcc 相结构示意图,基矢为 $\mathbf{a}_{\text{bcc}} = \mathbf{b}_{\text{bcc}} = \mathbf{c}_{\text{bcc}}$,其中(0,0,0)和(0.5,0.5,0.5)位置的 Fe 原子被掺杂 T 原子替代。由于 bcc 相 Fe 具有铁磁性,计算中所有原子磁矩设置为同一的方向。图 1(b)给出了 fcc 相的结构示意图。为了确保 fcc 相中的掺杂原子位置与 bcc 相相同,取对应 fcc 相的 bct(body centered tetragonal)胞作为 fcc 相结构的计算模型,即体系的基矢为 $\mathbf{a}_{\text{fcc}} = \mathbf{b}_{\text{fcc}} = \mathbf{c}_{\text{fcc}}/\sqrt{2}$ 。由于 fcc 相结构时金属 Fe 具有反铁磁性,所以计算中不同位置原子的磁矩方向不同,具体方向如图 1(b)中箭头所示。通常这类稀释合金中 T 原子占位是无序的,但是 Zhang 等^[24]的第一性原理计算表明,在稀释合金极限下有序超胞能够较好地描述合金的行为。

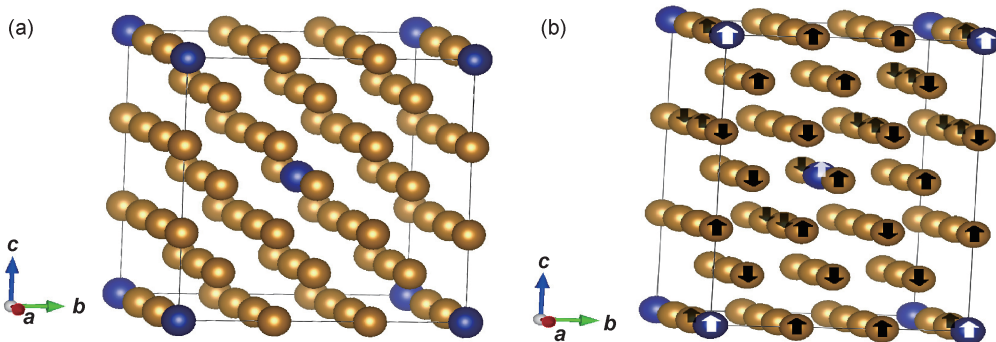


图 1 Fe_{52}T_2 (T=Cr, Mn, Co, Ni) 二元合金结构示意图 (a) bcc 相; (b) fcc 相

Fig. 1 Structure diagrams of Fe_{52}T_2 (T=Cr, Mn, Co, Ni) binary alloys (a) bcc phase; (b) fcc phase

2 结果与讨论

2.1 晶格常数与体模量

不同元素掺杂的 Fe₅₂T₂ 合金 bcc 和 fcc 相结构的平衡态参数如图 2 所示。图 2(a),(b) 分别给出了 Fe₅₂T₂ 合金 bcc 和 fcc 相结构晶格常数,图 2(c) 为 fcc 相的 c/a 与体积 V 的关系。从图 2(a) 中可以看出, bcc 金属 Fe 的晶格常数 a 为 0.283nm,与实验值($a=0.287\text{nm}$)相符。由于过渡金属 Cr,Mn,Fe,Co 和 Ni 的原子半径非常接近,使得合金的晶格常数变化并不大。其中,FeCr 的平衡晶格常数略大于金属 Fe 的晶格常数,这是因为 bcc FeCr 固溶体中 Cr 与 Fe 反铁磁耦合,而其他3种元素与Fe是铁磁耦合的,因此,

Fe₅₂T₂ (T=Cr,Mn,Co, Ni) 合金的晶格常数随着 d 带电子数增加而略微增大^[25]。

DFT 计算研究发现,具有反铁磁性的金属 Fe 严格的 fcc 相结构并不是亚稳态,其反铁磁亚稳态是四方结构,其 c/a 约为 1.1^[12]。为此,合金的 fcc 相优化了体系的 c/a 比值和体积 V ,结果如图 2(b),(c) 所示。计算得到的反铁磁 fcc Fe 的晶格常数为 $a=0.342\text{nm}$ 和 $c=0.365\text{nm}$,这与文献[12]中报道的 $a=0.343\text{nm}$ 和 $c=0.364\text{nm}$ 一致。从图 2(b)可知,过渡金属 T 的掺入略微改变了晶格常数 a 和 c 。所有 fcc Fe₅₂T₂ (T=Cr, Mn, Co, Ni) 二元合金的晶格常数 a 均大于 fcc-Fe 的晶格常数,且大小顺序是 $a_{\text{FeCr}} > a_{\text{FeCo}} > a_{\text{FeNi}} > a_{\text{FeMn}} > a_{\text{Fe}}$; 晶格常数 c 的大小顺序为 $c_{\text{FeMn}} > c_{\text{FeNi}} > c_{\text{Fe}} > c_{\text{FeCr}} > c_{\text{FeCo}}$,其中 FeMn 合金和 FeNi 合金的 c 均大于金属 Fe,且 FeMn 合金的 c 最大。从图 2(b)中还可以看到, fcc Fe₅₂T₂ 体系 c/a 约为 1.07,与文献[12]得到的结果一致,说明反铁磁的 fcc 结构有一定的四方性,因此合金薄膜生长在 Cu 衬底之上应具有一定的晶格畸变,导致体系的磁有序状态和局域磁矩改变。根据计算得到的 fcc Fe₅₂T₂ 晶格常数和 Cu 的晶格常数可得,当合金在 Cu(111)衬底生长时, $[0\bar{1}1]$ 晶向上的晶格失配约为 2%,而在 $[\bar{1}10]$ 晶向的失配约为 5.7%。从图 2(c)fcc 相的 c/a 随原胞体积的变化关系可以看出, Fe₅₂T₂ 合金的 c/a 比值均是随着体积的增大而增大,说明体积膨胀将导致 fcc 合金四方性的增强。因此,当 Fe₅₂T₂ 薄膜在晶格常数较大的衬底上生长时, $[\bar{1}10]$ 晶向的失配将明显增加,从而引起对合金磁性的调制。

表 1 中列出了 Fe₅₂T₂ 合金 bcc 和 fcc 相结构中的原子体积(V)、体模量(B)以及相同组分下 bcc 相和 fcc 相每个原子的平均能量差值 $\Delta E(\Delta E=E_{\text{fcc}}-E_{\text{bcc}})$ 。可知, bcc 相的体积比 fcc 相的大,说明 fcc 相的反铁磁性的形成是由于原子间距变小引起的,这符合贝特-斯莱特曲线的预测^[26]。由于掺杂浓度较小且过渡

表 1 Fe₅₂T₂ 二元合金的 bcc 相与 fcc 相原子体积、体模量及 bcc 相和 fcc 相平均原子能量差值
Table 1 Atomic volume,bulk modulus and average atomic energy difference between bcc and fcc phases of Fe₅₂T₂ binary alloys

| Alloy | $V_{\text{bcc}}/\text{nm}^3$ | $B_{\text{bcc}}/\text{GPa}$ | $V_{\text{fcc}}/\text{nm}^3$ | $B_{\text{fcc}}/\text{GPa}$ | $\Delta E/\text{meV}$ |
|-------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------|
| Fe | 0.01137 | 177.60 | 0.01075 | 211.85 | 90.86 |
| FeCr | 0.01144 | 183.20 | 0.01080 | 214.33 | 95.93 |
| FeMn | 0.01134 | 179.15 | 0.01079 | 212.58 | 105.22 |
| FeCo | 0.01139 | 188.69 | 0.01077 | 210.68 | 80.96 |
| FeNi | 0.01148 | 176.63 | 0.01080 | 212.36 | 94.59 |

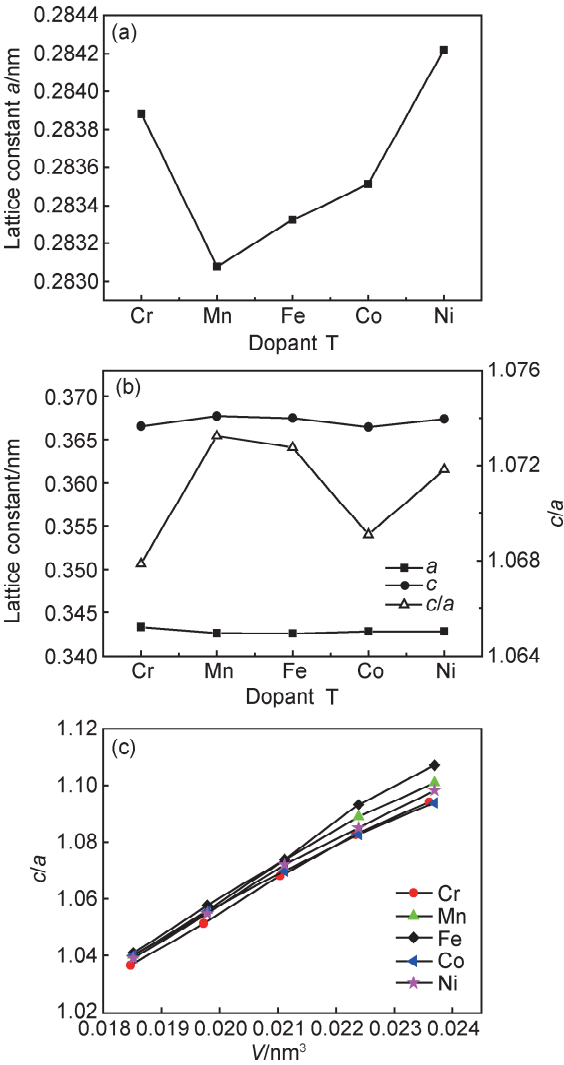


图 2 Fe₅₂T₂ (T=Cr,Mn,Fe,Co,Ni) 二元合金平衡态参数
(a) bcc 相; (b) fcc 相; (c) fcc 相的 c/a 与体积 V 的关系
Fig. 2 Equilibrium parameters of Fe₅₂T₂ (T=Cr, Mn, Fe, Co, Ni) binary alloys
(a) bcc phase; (b) fcc phase; (c) relationship between c/a and V of the fcc phase

金属原子半径与 Fe 原子的比较接近,所以掺杂后的 bcc 和 fcc 相的晶格参数(晶格常数和体积)均变化微小,这使得 Fe₅₂T₂ 合金在特定衬底上可能具有与金属 Fe 类似的 bcc 和 fcc 双重稳态和不同的磁有序性。

从 Fe₅₂T₂ 合金体模量可以看出,bcc 相的体模量约为 180GPa,合金化元素的掺入并没有很明显地增加或减小体系的体模量。其中金属 Fe 的体积和体模量与文献[16]给出的 $V_{\text{bcc}} = 0.01143\text{nm}^3$ 、 $V_{\text{fcc}} = 0.01030\text{nm}^3$ 、 $B_{\text{bcc}} = 176.0\text{GPa}$ 一致,FeCr 和 FeNi fcc 相的体积也接近文献[16]给出的 $V_{\text{FeCr}} = 0.01034\text{nm}^3$ 、 $V_{\text{FeNi}} = 0.01029\text{nm}^3$ 。按照合金化元素 T=Cr,Mn,Co 和 Ni 的变化顺序,虽然体系 3d 电子逐渐增加,但是体模量的变化并不遵循文献[24]所报道的 3d 过渡金属体模量的变化规律,说明磁性对 FeT 合金的成键具有重要的影响^[25]。fcc 相的体模量随掺杂的变化并不明显, B_{fcc} 约为 210GPa。计算得到的 fcc 相金属 Fe 的体模量 B_{Fe} 与文献[12]给出的结果比较接近,但是比文献[16]报道的 248.7GPa 小 30GPa。可能的原因是,Wang 等^[16]的计算是针对严格的反铁磁 fcc 晶胞模型进行的。两相的体模量相比,fcc 相的体模量较 bcc 相大 30GPa 左右,这是由于 fcc 相是密堆排列,原子间距较小所致。

为了研究掺杂合金不同相的相对稳定性,将计算得到的 bcc 相和 fcc 相的每个原子平均能量相减,定义了平均能量差值 $\Delta E(\Delta E = E_{\text{fcc}} - E_{\text{bcc}})$ 。从表 1 还可以看到,Fe₅₂T₂ 合金的 bcc 相和 fcc 相每个原子的平均能量差值均在 90meV 附近,与金属 Fe 的 fcc-bcc 相的能量差值 90meV^[12] 吻合得很好,说明计算结果可靠。Fe₅₂T₂ 合金的能量差均大于零,说明在组分约为 3.7%的过渡金属掺杂的 Fe 合金的基态依然是 bcc 结构。掺杂元素对 fcc-bcc 能量差 ΔE 的影响相对较大,约有 10% 的变化。最小能量差是 FeCo 合金 ($\Delta E = 80.96\text{meV}$),最大的是 FeMn 合金 ($\Delta E = 105.22\text{meV}$)。其他合金的能量差值接近于金属 Fe 的变化,由此说明 FeCo 合金在 bcc 相和 fcc 相的稳定性能相近,而 FeMn 合金 bcc 相的稳定性好于 fcc 相,其他合金在 bcc 相和 fcc 相的稳定接近于金属 Fe 的性质。

2.2 磁性分析

图 3 给出了 Fe₅₂T₂ 合金 bcc 相和 fcc 相的平均原子磁矩 $\bar{\mu}$ 和掺杂 T 原子磁矩 μ_{T} ,并与 bcc 和 fcc 相金属 Fe 的原子磁矩进行了比较。由图 3(a)可以看出,掺杂的 bcc Fe₅₂T₂ 合金的平均原子磁矩随掺杂原子 d 电子数的增加而增加。这似乎与 bcc 相的晶格常数的

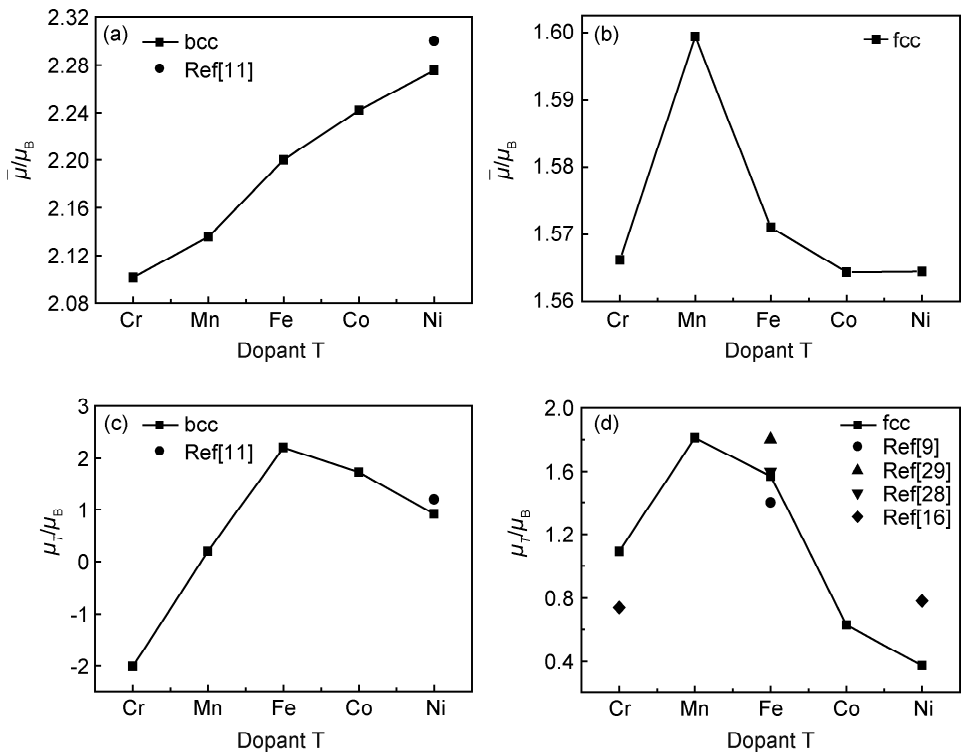


图 3 Fe₅₂T₂ (T=Cr,Mn,Fe,Co,Ni) 二元合金的平均原子磁矩

(a)bcc 相;(b)fcc 相;(c)掺杂 T 的 bcc 相;(d)掺杂 T 的 fcc 相

Fig. 3 Average atomic magnetic moment of Fe₅₂T₂ (T=Cr,Mn,Fe,Co,Ni) binary alloy

(a)bcc phase;(b)fcc phase;(c) dopant T atoms in bcc phase;(d) dopant T atoms in fcc phase

变化规律不一致。结合图 3(c)可以看出,掺杂 Cr 的磁矩为 $-2.0\mu_{\text{B}}$,说明 Cr 与基质材料 Fe 是反铁磁耦合的,从而导致体系的平均原子磁矩小于 FeMn 合金。而在 Mn 和 Ni 的合金中,T 原子磁矩始终是正值,说明体系处于铁磁态。值得注意的是,Mn 原子在 bcc 铁磁相中的磁矩非常小,约为 $0.2\mu_{\text{B}}$,导致 FeMn 合金的平均原子磁矩也比较小。Ni 原子在 bcc 铁磁相中的磁矩约为 $0.91\mu_{\text{B}}$,略小于文献[11]报道的 Ni 的组分 8.5% 的 FeNi 合金中 Ni 原子磁矩,约为 $1.2\mu_{\text{B}}$,因此 FeNi 合金的平均原子磁矩 $2.27\mu_{\text{B}}$ 也比 Glaubitz 等[14]的结果 $2.30\mu_{\text{B}}$ 略小。尽管 Co 和 Ni 的原子磁矩在 bcc 相都小于 Fe 的磁矩,但由于 FeCo 和 FeNi 合金体系的原胞体积大于金属 Fe,因此合金总磁矩大于金属 Fe 的磁矩。图 3(b),(d)分别给出 Fe_{52}T_2 合金 fcc 相的平均原子磁矩和掺杂元素 T 的原子磁矩。

通过计算,发现掺杂后的 Fe_{52}T_2 合金 fcc 相的总磁矩也为零,呈现反铁磁状态,所以 Fe_{52}T_2 合金 fcc 相的平均原子磁矩为同一方向磁化的原子磁矩的平均值,如图 3(b)。从图3(b)可以看出,fcc Fe_{52}T_2 合金中 FeMn 合金的平均原子磁矩最大,金属 Fe 次之,然后是 FeCr,而 FeNi 和 FeCo 几乎相同且较小。从图 3(d)

可以看出,Cr,Ni 原子在掺杂体系中磁矩分别为 $1.09\mu_{\text{B}}, 0.37\mu_{\text{B}}$,与 Wang 等[16]在组分为 2.8% 时的 FeCr,FeNi 合金中 Cr,Ni 磁矩为 $0.74\mu_{\text{B}}, 0.78\mu_{\text{B}}$ 存在差异。通过比较图 3(c)和 3(d)可知,fcc 相中掺杂原子 T 的磁矩变化与 bcc 相的明显不同,计算得到的 fcc 相金属 Fe 磁矩是 $1.59\mu_{\text{B}}$,与文献中报道的 $1.4\mu_{\text{B}}$ [12], $1.6\mu_{\text{B}}$ [28], $1.8\mu_{\text{B}}$ [29] 相近。对比 Fe_{52}T_2 在 bcc 和 fcc 相结构中的金属 Fe 的磁矩,可以看出金属 Fe 在 fcc 相磁矩($1.57\mu_{\text{B}}$)小于 bcc 相的原子磁矩($2.2\mu_{\text{B}}$),FeMn 合金 fcc 相中 Mn 的原子磁矩为最大 $1.81\mu_{\text{B}}$,远大于其在 bcc 相的 $0.20\mu_{\text{B}}$ 。FeCo 和 FeNi 合金的 bcc 相中 Co 和 Ni 的原子磁矩在 bcc 相中都大于 $1\mu_{\text{B}}$,在 fcc 相中都小于 $1\mu_{\text{B}}$ 且较小,然而 FeCr 合金中 Cr 的磁矩绝对值由 bcc 相中的 $2\mu_{\text{B}}$ 变成了 fcc 相中 $1.1\mu_{\text{B}}$ 。说明在不同结构中由于电子重新分布,产生了较大的局域磁矩变化。

2.3 态密度

Fe_{52}T_2 合金与金属 Fe 在 bcc 相和 fcc 相的总态密度 DOS (density of states) 如图 4 所示。 Fe_{52}T_2 合金与金属 Fe 在 bcc 相自旋朝上和自旋朝下的电子分布不对称,均呈现铁磁性;而在 fcc 相中自旋朝上和自

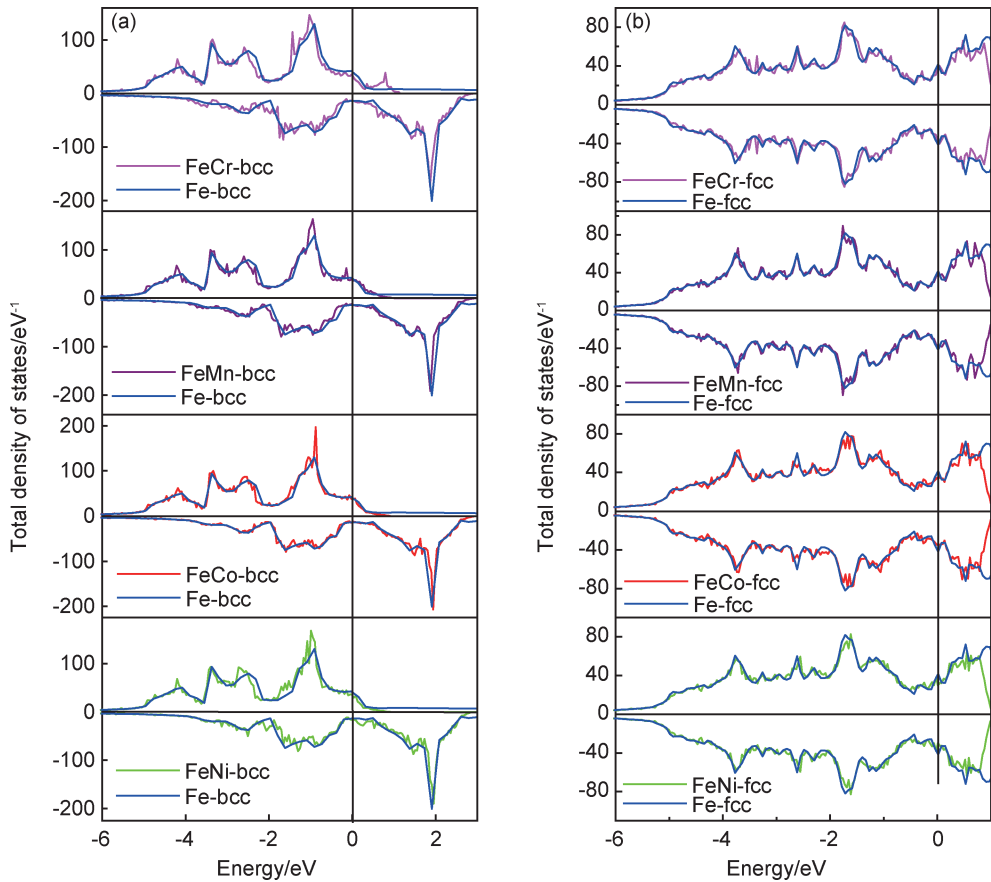


图 4 Fe_{52}T_2 ($\text{T}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) 二元合金的总态密度 (a) bcc 相; (b) fcc 相

Fig. 4 Total density of states of Fe_{52}T_2 ($\text{T}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) binary alloys (a) bcc phase; (b) fcc phase

旋朝下的电子分布几乎是完全对称的,总磁矩均为零,呈现为反铁磁性,这与前面自洽计算的磁矩结果是一致的。对比 bcc 和 fcc 结构 Fe 的电子态密度可以看出,bcc 结构自旋朝上的子带在费米面以下有明确的 DOS 峰,分别出现在 -1 、 -2.5eV 和 -3.5eV 处,而自旋朝下的子带在费米面以上约 2eV 处有一个较高的空态峰。fcc 结构的态密度并没有明显的 DOS 峰,说明态密度在整个能量区间内分布较为平均。图 4 中 bcc 相结构在费米面处的总态密度约 55eV^{-1} ,而 fcc 相结构在费米面处的总态密度约 81eV^{-1} ,说明 bcc 相结构较 fcc 相结构相对稳定。由于固体结构的稳定性敏感地依赖费米能级附近的电子态的分布^[30],如果体系的费米能级附近存在尖锐的电子态密度峰,则体系将处于高能量的状态而不稳定,而当费米面穿过能隙或赝能隙时,体系较为稳定。对比不同稀释掺杂的 Fe_{52}T_2 合金体系,金属 Fe 的 bcc 和 fcc 相结构的这些特性被保持了下来。

基于以上考虑,图 4(a)中给出的 4 种 Fe_{52}T_2 合金的 DOS 与 bcc Fe 的 DOS 进行了对比,FeCr 合金的自旋向上的子带在费米面处的 DOS 变小,能带向低能方向移动,并且在费米面以上约 0.8eV 处出现一个空态峰。因此从 DOS 图像可知,少量的 Cr 掺杂 bcc- Fe_{52}T_2 体系是稳定的。通过类似的定性分析,还可看出 FeNi 和 FeCo 体系依然保持 bcc 相的稳定性。Mn 掺杂的情况有所不同,在费米面附近的 DOS 变得不光滑,同时在一 0.2eV 处出现了 1 个小峰,说明体系可能对晶格变形的相对稳定性影响较弱(与 Fe 对比)。图 4(b)中,fcc 相 Cr, Mn 掺入的合金在费米面处的自旋向上、向下电子态的峰值均与金属 Fe 相近,说明在 fcc 相 FeCr, FeMn 合金体系依然保持 fcc 相的稳定性(与 Fe 对比)。Co, Ni 掺入的合金在费米面处的自旋向上、向下 DOS 值低于 fcc Fe,尤其是 Ni 掺杂的合金体系的费米能级被移到 DOS 谷中,说明 Co, Ni 的掺杂有助于稳定 Fe 的反铁磁 fcc 相结构。

3 结论

(1) Fe_{52}T_2 ($\text{T}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) 在 bcc, fcc 相结构下的平衡晶格常数 a 或 c 和体模量 B 的变化并不是随掺杂元素 d 电子的增加单调变化,即不能简单地通过 d 能带填充图像解释,说明过渡金属 T 与金属 Fe 合金化时具有较强的磁-结构耦合效应。

(2) Fe_{52}T_2 ($\text{T}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) 合金的 bcc 相和 fcc 相平均原子能量差值均在 90meV 附近,说明在组分约为 3.7% 时, Fe_{52}T_2 ($\text{T}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) 合金的

bcc 相比 fcc 相稳定。反铁磁的 fcc 结构有一定的四方性,面心四方结构(c/a 比值约为 1.07)的 fct 相是一个亚稳态。

(3) 2 种相结构(bcc, fcc) Fe_{52}T_2 合金中掺杂元素 T 的磁矩有明显的差别,说明晶格结构的变化引起局域电子重新分布,导致不同磁性相的局域原子磁性改变。

参考文献

- [1] TSYMBAL E Y. Spintronics: electric toggling of magnets [J]. Nature Materials, 2011, 11(1): 12-14.
- [2] GERHARD L, YAMADA T K, BALASHOV T, et al. Magnetoelectric coupling at metal surfaces [J]. Nature Nanotechnology, 2010, 5(11): 792-797.
- [3] GERHARD L, WESSELINK R, OSTANIN S, et al. Dynamics of electrically driven martensitic phase transitions in Fe nanoislands [J]. Physical Review Letters, 2013, 111: 167601.
- [4] 梁基谢夫. 金属二元系相图手册[M]. 郭青蔚, 译. 北京: 化学工业出版社, 2008: 408-597.
- [5] ПЛЯКИЩЕВ Н. The phase diagrams of metallic binary systems [M]. Translated by GUO Q W. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 408-597.
- [6] MEDVEDEVA N I, VAN A D, MEDVEDEVA J E. The effect of carbon distribution on the manganese magnetic moment in bcc Fe-Mn alloy [J]. Journal of Physics Condensed Matter, 2011, 23: 326003.
- [7] FOY E, ANDRIEU S, FINAZZI M, et al. Magnetic instabilities in fcc $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ thin film [J]. Physical Review B, 2003, 68: 094414.
- [8] LI X Y, KONG L T, LIU B X. Enhanced magnetic moment of Fe in fcc-structured Fe-Ag and Fe-Au alloys synthesized by ion-beam manipulation [J]. Physical Review B, 2005, 72: 054118.
- [9] GEBHARDT T, MUSIC D, EKHOLM M, et al. The influence of additions of Al and Si on the lattice stability of fcc and hcp Fe-Mn random alloys [J]. Journal of Physics Condensed Matter, 2011, 23: 246003-246009.
- [9] 乔瑞芳, 毕洪运, 陈玉喜. Ti, Nb 和 W 复合强化超纯铁素体不锈钢的高温析出行为 [J]. 材料工程, 2016, 44(5): 22-28.
- [10] QIAO R F, BI H Y, CHEN Y X. Precipitation behavior of (Ti, Nb, W)-modified ferritic stainless steel during high-temperature aging [J]. Journal of Materials Engineering, 2016, 44(5): 22-28.
- [10] 庞启航, 唐荻, 赵征志, 等. 低活化钢析出相热力学研究 [J]. 材料工程, 2016, 44(7): 37-42.
- [11] PANG Q H, TANG D, ZHAO Z Z, et al. Thermodynamic analysis on precipitated phases in low activation steel [J]. Journal of Materials Engineering, 2016, 44(7): 37-42.
- [11] 许军, 李会芳, 程从前, 等. 基于应力松弛实验对服役 25Cr35Ni 型耐热钢的高温性能评估 [J]. 材料工程, 2017, 45(8): 96-101.
- [12] XU J, LI H F, CHENG C Q, et al. High temperature performance evaluation of as-serviced 25Cr35Ni type heat-resistant steel based on stress relaxation tests [J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(8): 96-101.
- [12] OKATOV S V, KUZNETSOV A R, GORNOSTYREVYU N,

- et al. Effect of magnetic state on the gamma-alpha transition in iron: first-principle calculations of the Bain transformation path [J]. *Physical Review B*, 2009, 79: 094111.
- [13] MIRZOEV A, YALALOV M, MIRZAEV D A. Energy of mixing and magnetic state of components of Fe-Mn alloys: a first-principles calculation for the ground state[J]. *Physics of Metals & Metallography*, 2006, 101: 341-348.
- [14] GLAUBITZ B, BUSCHHORN S, BRÜSSING F, et al. Development of magnetic moments in Fe_{1-x}Ni_x alloys [J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2011, 23: 254110.
- [15] ORTIZ-CHI F, AGUAYO A, De COSS R. Effects of Co doping on the metamagnetic states of the ferromagnetic fcc Fe-Co alloy [J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2013, 25: 026001-026009.
- [16] WANG W Y, SHANG S L, WANG Y, et al. Lattice distortion induced anomalous ferromagnetism and electronic structure in FCC Fe and Fe-TM (TM = Cr, Ni, Ta and Zr) alloys [J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2015, 162: 748-756.
- [17] HOHENBERG P, KOHN W. Inhomogeneous electron gas [J]. *Physical Review B*, 1965, 136: 864.
- [18] KOHN W, SHAM L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. *Physical Review A*, 1965, 40: 1133-1138.
- [19] KRESSE G, HANFNER J. *Ab initio* molecular dynamics of liquid metals [J]. *Physical Review B*, 1993, 47: 558.
- [20] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Errata: generalized gradient approximation made simple [J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77: 3865-3868.
- [21] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method [J]. *Physical Review B*, 1994, 50(24): 17953-17979.
- [22] MONKHORST H J, PACK J D. On special points for Brillouin zone integrations [J]. *Physical Review B*, 1976, 13: 5188-5192.
- [23] MURNAGHAN F D. The compressibility of media under extreme pressures [J]. *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America*, 1944, 30(9): 244-247.
- [24] ZHANG H L, PUNKKINEN M P J, JOHANSSON B, et al. Single-crystal elastic constants of ferromagnetic bcc Fe-based random alloys from first-principles theory [J]. *Physical Review B*, 2010, 81(18): 184105.
- [25] SÖDERLIND P, AHUJA R, ERIKSSON O, et al. Crystal structure and elastic-constant anomalies in the magnetic 3d transition metals [J]. *Physical Review B*, 1994, 50(9): 5918-5927.
- [26] 金汉民. 磁性物理 [M]. 北京: 科学出版社, 2013: 65-69.
- JIN H M. *Magnetic physics* [M]. Beijing: Science Press, 2013: 65-69.
- [27] JANAK J F, WILLIAMS A R. Ground-state thermomechanical properties of some cubic elements in the local-density formalism [J]. *Physical Review B*, 1976, 12: 1257-1261.
- [28] ANTROPOV V P, KATSNELSON M I, Van SCHILFGAARDE M, et al. *Ab initio* spin dynamics in magnets [J]. *Physical Review Letters*, 1995, 75: 729-732.
- [29] BOUKHVALOV D W, GORNOSTYREV Y N, KATSNELSON M I, et al. Magnetism and local distortions near carbon impurity in gamma-iron [J]. *Physical Review Letters*, 2007, 99: 247205.
- [30] LIN W, XU J H, FREEMAN A J. Electronic structure, cohesive properties, and phase stability of Ni₃V, Co₃V, and Fe₃V [J]. *Physical Review B*, 1992, 45: 10863-10871.

基金项目:国家自然科学基金项目(11464037); 内蒙古自然科学基金项目(2016MS0113, 2017MS0111)

收稿日期:2016-12-30; **修订日期:**2018-07-16

通讯作者:那日苏(1981—), 男, 教授, 博士, 从事凝聚态理论方面的研究工作, 联系地址: 内蒙古呼和浩特市赛罕区昭乌达路 81 号内蒙古师范大学物理与电子信息学院(010022), E-mail: nars@imnu.edu.cn

(本文责编: 王 晶)