

## \* 学术论文 \*

# Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>合金电子结构及其磁性的理论研究\*

敬 超 吴义政 杨宗献 董国胜 金晓峰\*\*

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

祝向荣 沈鸿烈

(中国科学院上海冶金研究所信息功能材料国家重点实验室, 上海 200050)

**摘要** 采用第一性原理的线性缀加平面波(LAPW)的理论计算方法,对 Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub> ( $x = 1, 0.75, 0.5, 0.25, 0$ )合金体系的电子结构与磁性进行了理论研究,并与实验进行了比较. 结果表明, bcc 结构的 Fe<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.25</sub>合金为铁磁性,而 fcc 结构的 Fe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>和 Fe<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.75</sub>合金为反铁磁性,而且在铁磁性区域,理论计算磁矩的大小与实验值符合得很好.

**关键词** 线性缀加平面波(LAPW) Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>合金 磁性

FeMn 合金的结构和磁性一直是人们比较关心的问题<sup>[1,2]</sup>,特别是最近几年来,由于 FeMn 合金被广泛应用于自旋阀巨磁阻结构中的反铁磁钉扎层而再次引起人们的兴趣<sup>[3]</sup>. 最近,我们利用分子束外延的方法生长了 Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>合金,并对其结构和磁性进行了研究,获得了一些新的实验结果<sup>[4]</sup>. 为了能更加深入地了解 Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>合金的结构与磁性的相互关联,我们利用第一性原理的线性缀加平面波(LAPW)<sup>[5]</sup>方法对 Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>合金的电子结构与磁学性质进行了理论研究,得到了一些与实验结果一致的结论.

## 1 计算方法

本文采用线性缀加平面波(LAPW)的方法,从第一性原理出发,在密度泛函(DFT)的框架下,自洽求解局域自旋态密度近似(LSDA)下的单电子 Schrödinger 方程,从而得到有关 Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>合金的磁学性质. 在计算过程中,每个原子的基矢采用 50 个平面波进行展开,交换关联势选用 Hedin-Lundqvist 势<sup>[6]</sup>,在 K 空间第一 Brillouin 区中的简约劈形区内选用 30 个 K 点进行计算,并分别以电荷密度和自旋密度的输入和输出的均方差作为收敛精度,若其值均小于 0.01 me/a.u.<sup>3</sup>(me 和 a.u. 分别代表毫电子电荷和原子单位,1 a.u. = 0.0529 nm)时,便认为计算结果已经收敛. 考虑到与实验结果<sup>[4]</sup>相一致,在计算中将 Fe<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.25</sub>取为 bcc 结构,Fe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>和

1998-12-07 收稿,1999-05-24 收修改稿

\* 国家自然科学基金(批准号:19625410,19734002),教育部博士点基金,上海市科委基金(批准号:97JC14004,97QA14037),霍英东教育基金会高等院校青年教师基金和香港“求是”基金会资助项目

\*\* 联系人

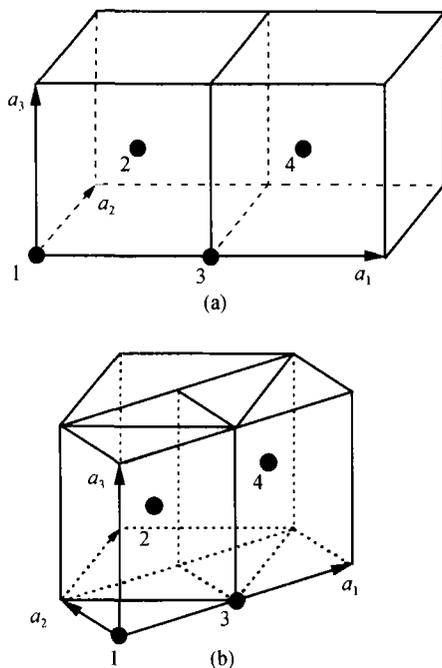


图 1 bcc 结构(a)和 fcc 结构(b)的  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$  合金晶胞的选取方法

$=\sqrt{2}a_0$ ,  $a_2 = 1/\sqrt{2}a_0$ ,  $a_3 = a_0$ . 在图 1(a)和图 1(b)标出的 1, 2, 3, 4 原子位置分别放置不同数目的 Fe 和 Mn 原子, 得到 bcc 的 Fe 和  $\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$ , 以及 fcc 的  $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$ , fcc  $\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}$  和 Mn 等 5 种情况.

$\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}$  则取为 fcc 结构. 根据实验结果, bcc Fe 的晶格常数为 0.287 nm, fcc Mn 的晶格常数为 0.368 nm<sup>[7]</sup>. 根据密度基本不变的原则, 由 bcc Fe 的晶格常数换算得到 fcc Fe 的晶格常数为 0.361 nm, 由 fcc Mn 的晶格常数换算得到 bcc Mn 的晶格常数为 0.292 nm. 而 bcc 和 fcc  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$  合金的晶格常数的确定, 则分别采用在 fcc 的纯 Fe 与纯 Mn 以及 bcc 的纯 Fe 与纯 Mn 之间根据  $x$  的值线性插值而获得, 具体数值如表 1 所示. 由插值方法得到的晶格常数与实验测定的值相比略有差别, 但对理论计算结果没有本质上的影响.

考虑到计算工作量, 我们参照文献[8]对 FeCu 合金晶胞的选取方法, 理论计算只计及每个晶胞中含有 4 个原子的情况. 对于体心立方晶体晶胞取为 2 个体心立方对接的长方体, 如图 1(a)所示. 这样每个晶胞内含有 4 个原子, 其基矢长度分别为  $a_1 = 2a_0$ ,  $a_2 = a_3 = a_0$ . 对于面心立方晶体, 为了在每个晶胞中同样包含 4 个原子, 晶胞的选取类似于文献[5]对 fcc Fe 的晶胞选取方法, 只是将其体积增大一倍, 如图 1(b)所示, 其基矢长度分别为  $a_1$

表 1  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$  ( $x = 1, 0.75, 0.5, 0.25, 1$ ) 磁性的理论计算结果

$\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$	晶体结构及其晶格常数/nm	磁性	极化状态的总能与顺磁态的总能之差/ $\text{mRy} \cdot \text{cell}^{-1}$
Fe	bcc(0.287)	FM	-121
$\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$	bcc(0.288)	FM	-89
$\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$	fcc(0.365)	AFM	-24
$\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}$	fcc(0.366)	AFM	-28
Mn	fcc (0.368)	AFM	-21

## 2 计算结果与讨论

为了验证计算中所选模型及参数是否合理, 我们首先对 bcc Fe 和 fcc Mn 的磁性进行了计算. 对 bcc Fe 的计算结果在表 1 中给出, 铁磁态的总能比顺磁态的总能低, 其稳定态为铁磁性. 表 2 给出的 Fe 原子的理论计算磁矩为  $2.37 \mu_B$ , 与公认的实验值  $2.2 \mu_B$  偏大  $0.17 \mu_B$ , 这是由于没有考虑 Muffin-Tin 球外部分电子所引起的, 属正常的计算偏差. 对于 fcc Mn, 总能计算表明, 反铁磁态是它的能量最低态, 其磁矩为  $2.0 \mu_B$ . 而文献[9]对 fcc Mn 的磁性随 Wigner-

Sides 半径变化规律的研究结果表明,在 Wigner-Sides 半径为 2.69 a.u (对应于晶格常数为 0.364 nm)时,磁矩为  $2.2 \mu_B$ . 这与我们的计算结果是基本上吻合的. 以上的结果分析可以肯定我们的计算模型及参数的选取都是可靠的.

由表 1 的计算结果表明 bcc 的  $\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$  的磁性自洽收敛到能量最低态,为铁磁态(FM); fcc  $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$  和  $\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}$  为反铁磁态(AFM). 表 2 中的计算结果表明, bcc 的  $\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$  中 3 个 Fe 原子和一个 Mn 原子磁矩都平行排列,构成铁磁性排列,具有铁磁性. 而 fcc 的  $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$  中的 2 个 Fe 原子和 2 个 Mn 原子磁矩分别相等且反平行排列,构成反铁磁性排列,具有反铁磁性; fcc 的  $\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}$  中 2 个 Mn 的原子磁矩分别和一个 Fe 原子和另一个 Mn 原子的磁矩反平行排列,同样也构成反铁磁性排列,具有反铁磁性.

表 2  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$  ( $x = 1, 0.75, 0.5, 0.25, 0$ ) 磁矩的理论计算值与实验值的比较<sup>a)</sup>

	bcc Fe	bcc $\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$	fcc $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$	fcc $\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}$	fcc Mn
1 位原子磁矩	2.37	2.18 (Fe)	1.81 (Fe)	2.04 (Mn)	2.2
2 位原子磁矩	2.37	2.46 (Fe)	-1.81 (Mn)	-2.10 (Mn)	-2.2
3 位原子磁矩	2.37	2.18 (Fe)	1.81 (Fe)	2.04 (Mn)	2.2
4 位原子磁矩	2.37	0.76 (Mn)	-1.81 (Mn)	-1.72 (Fe)	-2.2
原子平均磁矩	2.37	1.89	1.81	1.98	2.2
实验值	2.2	1.76	-	-	-

a) 磁矩单位: Bohr 磁子 ( $\mu_B$ )

为了和实验结果相比较,我们利用分子束外延的方法生长了一块  $\text{Fe}_{0.77}\text{Mn}_{0.23}$  的单晶薄膜样品,生长条件与文献[4]的相同. RHEED 原位监测和 XRD 的测量表明在这一成分下确实具有 bcc 结构.  $\text{Fe}_{0.77}\text{Mn}_{0.23}$  单晶膜的厚度为 20.8 nm, 膜的面积为  $0.621 \text{ cm}^2$ . 磁性测量采用振动样品磁强计 (VSM), 测得整个样品总的饱和磁矩为  $1.85 \times 10^{-3} \text{ emu}$  ( $1 \text{ emu} = 1 \text{ Gauss} \cdot \text{cm}^3$ ). 根据膜的体积及其成分比例计算,得到合金中 Fe 和 Mn 原子的平均磁矩为  $1.76 \mu_B$ , 如表 2 所示. 既然 bcc Fe 的磁矩计算值比实验值偏大  $0.17 \mu_B$ , 而计算得到  $\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$  的原子平均磁矩比实验值偏大  $0.13 \mu_B$ , 那么,我们可以认为两者的符合相当好. 对于  $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$  和  $\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}$ , 它们是反铁磁结构,因此,只有通过中子衍射实验才能获得磁矩的信息. 受条件的限制,这里没能给出它们的实验值.

我们从表 2 中发现,随着 Mn 含量的增加,Fe 原子磁矩减小,而 Mn 原子的磁矩增大;合金的原子平均磁矩在  $\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$ ,  $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$  和  $\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}$  中分别为  $1.89 \mu_B$ ,  $1.81 \mu_B$  和  $1.98 \mu_B$ , 即当

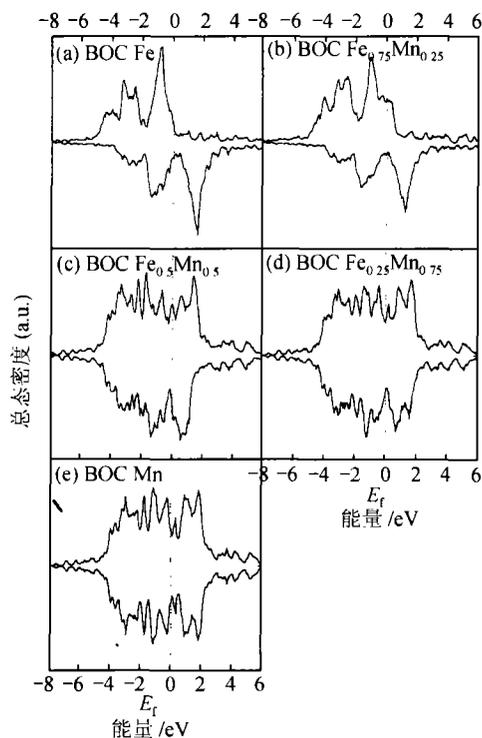


图 2  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$  合金总态密度 (TDOS)

Fe 和 Mn 的成分比为 1:1 时原子的平均磁矩为最小. 根据磁矩相图<sup>[10]</sup>, 当  $x$  为 0.5 时,  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$  合金的原子平均磁矩为最小值  $1.1 \mu_B$ . 我们的计算结果和早期的实验结果给出的 FeMn 合金的磁矩相图大致是一致的, 但磁矩有所偏大. 这可能有两方面的原因, 一方面是在我们的计算中对  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$  合金作为有序合金来处理, 不一定如实反映了实验制备的  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$  合金的原子排列情况<sup>[11]</sup>, 另一方面, 这些早期的实验结果, 定量上的结果是否可靠, 有待进一步的验证.

$\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$  合金的磁性从总的态密度图上也可以反映出来. 图 2(b) 是 bcc 结构的  $\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$  合金的态密度分布图, 图中的上半部分为自旋向上的电子总态密度分布, 下半部分为自旋向下的电子总态密度分布. 和图 2(a) bcc Fe 的总态密度图一样, 自旋向上的电子和自旋向下的电子发生了能量的劈裂, 在 Fermi 面 ( $E_f$ ) 以下的占据态, 自旋向上的电子数多于自旋向下的电子数, 对外表现出净磁矩, 为铁磁态. 而对于具有 fcc 结构的  $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$ ,  $\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}$  以及 Mn 来说, 总的态密度图表明, 两种自旋的电子数彼此抵消, 表现为反铁磁性, 如图 2(c), (d), (e) 所示.

### 3 结论

$\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$  合金的磁性理论计算结果表明, bcc 结构的  $\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$  合金呈现出铁磁性, 而具有 fcc 结构的  $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$  和  $\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}$  合金则呈现出反铁磁性. 而且铁磁态合金的原子计算磁矩的大小与实验值符合得很好.

**致谢** 对中国科学院物理研究所王鼎盛教授为我们提供理论计算软件和有益的讨论, 深表谢意.

### 参 考 文 献

- 1 Hansen M, Ardenko K. Constitution of Binary Alloys. New York: McGraw-Hill, 1958. 665
- 2 Paduani C, Galvao da Silva E, Perez-Alcazar G A. Mossbauer effect and magnetization studies of  $\alpha$ -FeMn alloys. J Appl Phys, 1991, 70(2): 7 524 ~ 7 531
- 3 Gillies M F, Chapman J N, Kools J C S. Magnetization reversal mechanisms in NiFe/Cu/NiFe/FeMn spin-valve structure. J Appl Phys, 1995, 78(9): 5 554 ~ 5 562
- 4 敬 超, 吴义政, 董国胜, 等.  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$  在 GaAs(001) 表面外延的结构和磁性. 物理学报, 1999, 48(2): 289 ~ 295
- 5 Zhou Y M, Zhang W Q, Zhong L P, et al. Electronic structure of fcc iron in metastable magnetic phase. J Magn Magn Mater, 1997, 167: 136 ~ 148
- 6 Hedin L, Lundqvist B I. Explicit local exchange-correlation potentials. J Phys C: Solid St Phys, 1971, 4: 2 064 ~ 2 083
- 7 Jin X F, Zhang M, Dong G S, et al. Stabilization of face-centered-cubic Mn films via epitaxial growth on GaAs (001). Appl Phys Lett, 1994, 65(24): 3 078 ~ 3 080
- 8 Serena P A, Garcia N. Ferromagnetism in FeCu metastable alloys. Phys Rev B, 1994-II, 50(2): 944 ~ 948
- 9 Duschaneck H, Mohn P, Schwarz K. Antiferromagnetic and ferromagnetic gammamanganese generalisation of the fixed-spin-moment method. Physica B, 1989, 161: 139 ~ 142
- 10 Endoh Y, Ishikawa Y. Antiferromagnetism of  $\gamma$  iron manganese alloys. J Phys Soc Jpn, 1971, 30(6): 1 614 ~ 1 627
- 11 Ishikawa Y, Gossard A C. Hyperfine interaction in metals. J Appl Phys, 1968, 39(2): 1 318 ~ 1 319