

NaZn₁₃型 Fe 基化合物的结构和热力学性质研究*

陈 怡† 申 江

(北京科技大学应用物理研究所, 北京 100083)
(2008 年 12 月 30 日收到 2009 年 2 月 1 日收到修改稿)

利用 Chen-Möbius 晶格反演获得的原子间相互作用势, 对 NaZn₁₃ 型 Fe 基金属间化合物进行原子级模拟研究. 计算结果表明, Si 原子和 Co 原子均优先占据 96*i* 晶位, Si 原子和 Co 原子替代 Fe 原子后晶体平均结合能降低. 随着 Co 含量的增加, LaFe_{13-x-y}Co_ySi_x 和 NdFe_{13-x-y}Co_ySi_x 的晶格参数逐渐降低. 声子态密度中, 稀土原子主要激发低频模, Si 原子主要激发高频模. LaFe_{11.5-y}Co_ySi_{1.5} 化合物的德拜温度随 Co 含量的增加而增高.

关键词: 晶格反演, 原子间相互作用势, 热力学性质, 磁致冷材料

PACC: 6155, 3420, 6550, 7530S

1. 引 言

磁致冷技术具有效率高、耗能低、低噪声、无污染、安全可靠等特点, 寻找合适的磁致冷材料是近年来研究的一个热点. 人们先后对金属 Gd, Gd₅Si₂Ge₂, LaFe_{13-x}Si_x, MnAs_{1-x}Sb_x, MnFeP_{1-x}As_x 等材料体系进行了研究^[1-5], 希望在室温区找到熵变较大的化合物作为磁致冷材料. 实验发现^[2,3,6,7], LaFe_{13-x}Si_x 在 200 K 附近磁感应强度为 0—5 T 的外磁场下, 存在 20 J/kgK 的磁熵转变. 进一步的实验表明, 用少量 Co 原子替代 Fe 原子, 可以使居里温度升高至室温附近^[8-13]. Nd-Fe 系列 NaZn₁₃ 型化合物的研究表明, Nd 的替代也可以提高居里温度^[14-16]. 本文利用晶格反演原子间相互作用势, 研究从二元到四元 RFe_{13-x-y}Co_ySi_x (R = La, Nd) 系列化合物的结构属性和热力学性质, 对其进行原子级模拟统计分析, 讨论 Co 原子替代 Fe 原子对晶体结构、比热容和振动熵的影响.

2. 计算方法

获得有效的原子间相互作用势是原子级模拟计算的关键. 稀土金属间化合物涉及 3d, 4d, 5d 等丰富的过渡金属和 Si, C, N, H 等非金属原子, 具有

CaCu₅, ThMn₁₂, Th₂Ni₁₇, Th₂Zn₁₇, Nd₃Fe₂₉, NaZn₁₃ 等多种结构类型, 本课题组根据数论中的 Möbius 变换, 采用晶格反演方法直接从第一性原理计算结合能曲线, 反演获得了不调参数的原子间相互作用势库, 对稀土金属间化合物进行了系统研究^[17-24]. 此方法还被推广应用于过渡金属碳化物^[25-27]、过渡金属氮化物^[28]、半导体^[29]、离子晶体^[30]、界面^[31-33] 等复杂体系的研究中. 本文在已有研究的基础上, 应用有效的原子间相互作用势对 NaZn₁₃ 型 Fe 基化合物进行计算.

3. 结果及讨论

3.1. 三元化合物 RFe_{13-x}Si_x (R = La, Nd) 的择优占位和晶格参数

在 NaZn₁₃ 型稀土化合物中, 只有 RCo₁₃ 存在稳定的二元相, Fe 基化合物需要添加第三组元 Si 或 Al 才能稳定. LaFe_{13-x}Si_x 属于立方 NaZn₁₃ 结构, 空间群为 *Fm* $\bar{3}c$, 一个晶胞中有 8 个分子式及 8*a*, 8*b*, 96*i* 三个不同晶位. 当 Si 含量 *x* 达到 4 左右时, 体系由立方结构转变为四方 *I4/mcm* 结构. 在立方 *Fm* $\bar{3}c$ 空间群结构中, Fe 原子同时占据 8*b* 和 96*i* 晶位. 当 Si 原子替代 Fe 原子时, 单个 Si 原子可以随机选择替代某个晶位上的 Fe 原子, 统计平均的结果是 Si

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号 2006CB605101) 资助的课题.

† E-mail: cheniyustb@yahoo.cn

原子将会优先选择能量较低的晶位以获得平衡态. 根据有效的晶格反演原子间相互作用势, 计算 Si 原子随机替代不同晶位的原子时晶体的能量, 可以判断原子占位的择优性. 虽然 LaFe_{13} 和 NdFe_{13} 的二元相不能稳定存在, 它们仍可以作为 $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ 和 $\text{NdFe}_{13-x}\text{Si}_x$ 的本征结构, 在此基础上进行第三组元替代. 表 1 列出了在不同 Si 含量下, 随机占据 $8b$ 位、 $96i$ 位和混合占位时晶体的平均能量. 为了降低涨落误差, 扩展原胞至 $2 \times 2 \times 2$ 的超晶胞, 一次试验采用 20 个样本, 表中的各项数据是统计平均值. 从表 1 可以看出, Si 原子占据 $96i$ 位时能量最低, 因此 Si 将择优占据 $96i$ 位, 这与实验观测结果^[7, 12, 19]一致. 表 1 还列出了晶格参数的计算值和部分实验值, 由此可以看出, 随着第三组元 Si 含量的增加, 晶格参数逐渐减小, 立方晶格收缩.

表 1 $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ 和 $\text{NdFe}_{13-x}\text{Si}_x$ 系列化合物的原子平均能量 E 和晶格参数 a

x	E/eV			a/nm	
	$8b$	$96i$	$8b + 96i$		
$\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$	0.0	—	-4.074	—	1.1539
	0.5	-4.138	-4.165	-4.141	1.1515
	1.0	-4.213	-4.252	-4.239	1.1494
	1.5		-4.339	-4.313	1.1481, 1.1468 ^[3, 14]
	2.0		-4.420	-4.257	1.1474, 1.1463 ^[13, 19]
$\text{NdFe}_{13-x}\text{Si}_x$	0.0	—	-4.069	—	1.1528
	0.5	-4.157	-4.165	-4.159	1.1495
	1.0	-4.238	-4.258	-4.241	1.1467
	1.5		-4.352	-4.331	1.1441
	2.0		-4.441	-4.407	1.1421

3.2. Co 原子在 $(\text{La}, \text{Nd})\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 中的择优占位

第四组元 Co 的替代同样存在占位的选择. 用 Co 原子分别替代 $8b$ 和 $96i$ 晶位的 Fe 原子, 比较晶格稳定之后的能量. 如图 1(a) 所示, 第四组元 Co 原子占据 $8b$ 晶位的每个原子的平均能量 E 比占据 $96i$ 位时能量高 0.2—0.3 eV, 因而择优占据 $96i$ 位. 随着 Co 原子含量的增加, 晶体结合能下降, 说明 Co 的添加有利于化合物的稳定. 图 1(b) 是 $\text{LaFe}_{13-x-y}\text{Co}_y\text{Si}_x$ 和 $\text{NdFe}_{13-x-y}\text{Co}_y\text{Si}_x$ 的晶格参数 a 随 Co 含量 y 的变化曲线. 从整体上看, 随着 Co 含量 y 的增大, $\text{LaFe}_{13-x-y}\text{Co}_y\text{Si}_x$ 和 $\text{NdFe}_{13-x-y}\text{Co}_y\text{Si}_x$ 的晶格参数逐渐降低, 说明 Co 替代 Fe 原子使立方晶格

收缩. 同时从图 1(b) 还可以看出, $\text{LaFe}_{13-x-y}\text{Co}_y\text{Si}_x$ 系列化合物的晶格参数普遍小于 $\text{NdFe}_{13-x-y}\text{Co}_y\text{Si}_x$ 系列化合物的晶格参数.

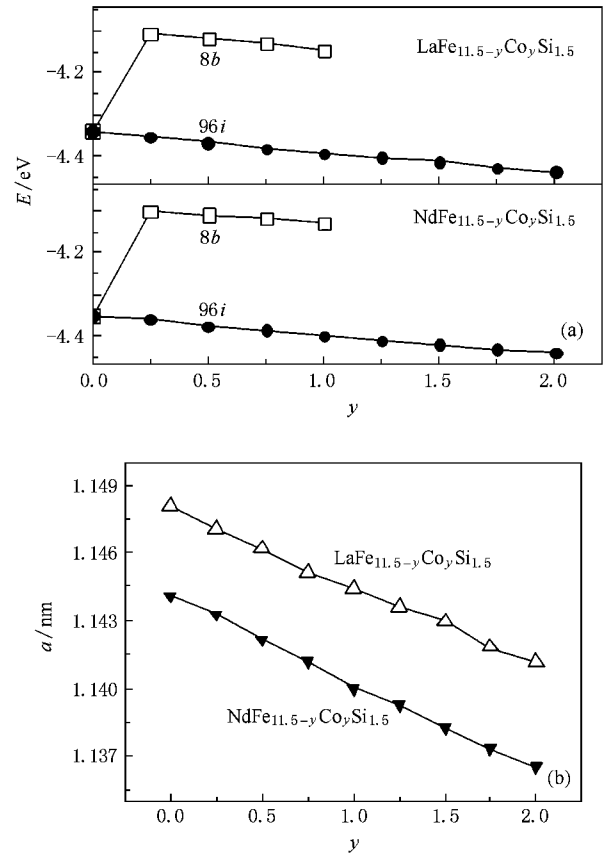


图 1 $R\text{Fe}_{13-x-y}\text{Co}_y\text{Si}_x$ ($R = \text{La}, \text{Nd}$) 系列化合物的能量和晶格参数 (a) 每个原子的平均能量 E 随 Co 含量 y 的变化 (b) 晶格参数 a 随 Co 含量 y 的变化

实验表明^[8, 9], 在 NaZn_{13} 型 La/Nd-Fe 基化合物中, 用少量 Co 原子替代 Fe 原子可以使材料的居里温度升高. 在稀土过渡金属化合物中, 存在着以下三种交换相互作用: 稀土次晶格中 $R-R$ 间接交换作用、稀土次晶格与过渡金属次晶格之间的 $R-T$ 间接交换作用以及过渡金属次晶格内的 $T-T$ 直接交换作用. 在 1:13 型 $R\text{-Fe}$ 化合物中, 每个稀土原子均被大量的 Fe 原子包围, 两个稀土原子之间的距离在 0.57 nm 以上, $R-R$ 交换作用很弱, 可以忽略; 由于稀土原子比例很小, $R\text{-Fe}$ 的交换作用远比 Fe-Fe 的交换作用小, 因而主要由 Fe-Fe 交换作用决定. 居里温度的变化主要是由于该系列化合物中 $T-T$ 交换作用的变化. 随着 Co 含量的增加, 原子间距发生一定的变化. 图 2 给出了 $\text{LaFe}_{11.5-y}\text{Co}_y\text{Si}_{1.5}$ 化合物中 Fe-Fe 原子间距随 Co 含量 y 变化的统计平均值. 按照文献

[24 34 ,35] 的观点 ,在富 Fe 金属间化合物中 ,Fe 原子之间的键长小于 0.245 nm 时 Fe 磁矩之间为反铁磁耦合 ,Fe 原子之间的键长大于 0.245 nm 时 Fe 磁矩之间为铁磁耦合 .从图 2 可以看出 ,在五种 Fe-Fe 间距之中 ,只有一种 Fe-Fe 间距小于 0.245 nm ,其余 Fe-Fe 间距均大于 0.245 nm .随着 Co 含量的增加 ,四种大于 0.245 nm 的 Fe-Fe 间距呈现减小的趋势 ,意味着铁磁耦合作用增强 ,小于 0.245 nm 的 Fe-Fe 间距呈现增大的趋势 ,意味着反铁磁耦合作用减弱 .综合的结果是铁磁耦合作用增强 ,有利于居里温度的提高 .

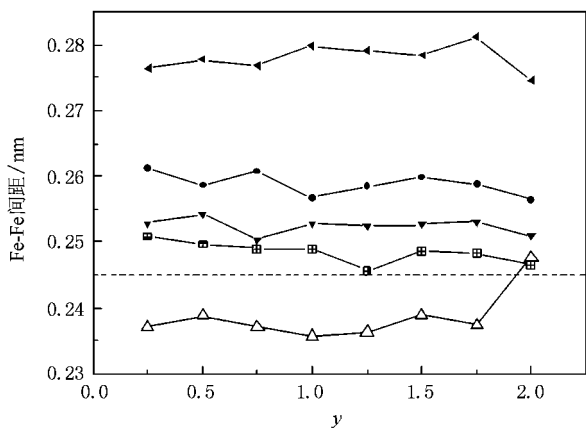


图 2 LaFe_{11.5-y}Co_ySi_{1.5} 化合物中五种 Fe-Fe 原子间距随 Co 含量 y 的变化

3.3. 声子态密度与热力学性质

利用原子间相互作用势 ,计算了对能量最小化之后稳定晶格的声子态密度 .图 3 是 LaFe_{9.5}Co₂Si_{1.5} 的声子态密度 ,其截止频率为 11.44 THz ,在 3.21 , 4.85 , 6.55 , 8.95 和 11.4 THz 附近有五个峰值 .La 原子的贡献主要在低频 3.21 THz 附近 ,Si 原子的主要贡献在高频段 11.4 THz 附近 .在声子态密度的整个频段上呈现出与原子质量相对应的频率关系 .La/Nd-Fe 系列的其他四元化合物的声子态密度与 LaFe_{9.5}Co₂Si_{1.5} 相似 ,随着 Co 含量的减少 ,Co 原子对总声子态密度的贡献也相应降低 .

利用声子态密度可进一步计算比热容、振动熵和德拜温度^[25 28] .图 4 给出了 LaFe_{9.5}Co₂Si_{1.5} 的比热容和振动熵随温度 T 的变化曲线 .纵坐标中 N 为离子数 ,k_B 为玻尔兹曼常量 .随着温度 T 的升高 ,总比热容和振动熵均逐渐增大 .在 100 K 以下 ,声学支的贡献占据了绝大部分 ,光学支的贡献几乎可以忽略 .

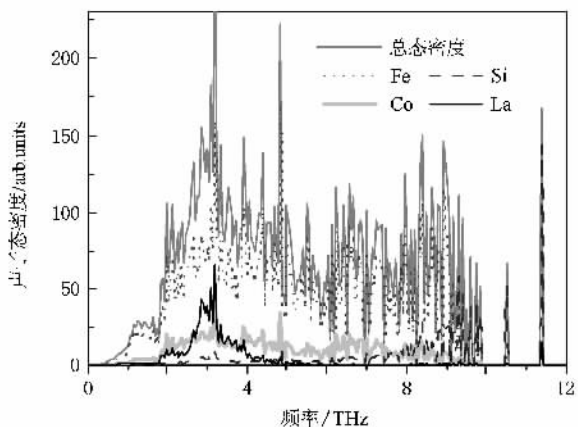


图 3 LaFe_{9.5}Co₂Si_{1.5} 的声子态密度

随着温度的升高 ,两部分的贡献均逐渐增大 ,到 300 K 附近 ,光学支对总比热容和总振动熵的贡献分别达到 30.7% 和 20.1% .光学支和声学支分别由高频段和低频段的局域模构成 ,意味着 La ,Fe 和 Co 原子对低温比热容和振动熵起主要作用 ,随着温度的升高 ,Si 原子的作用逐渐明显 .

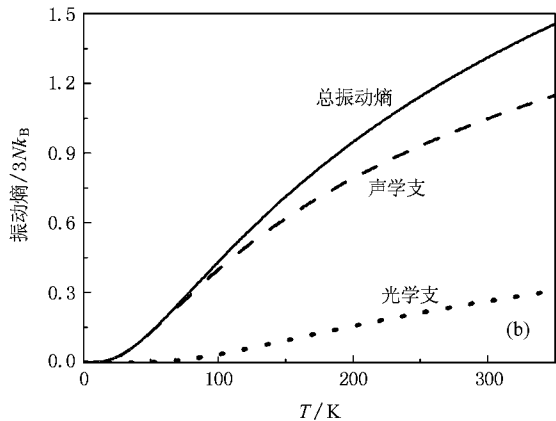
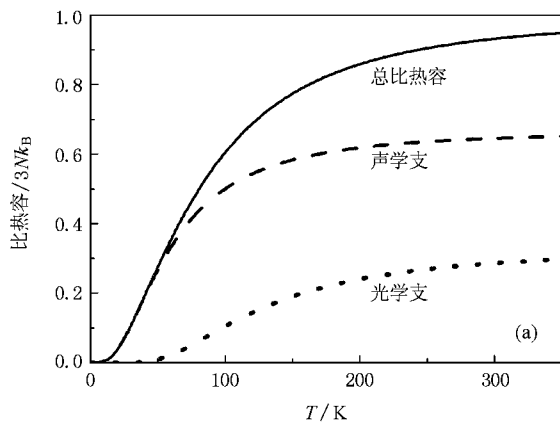


图 4 LaFe_{9.5}Co₂Si_{1.5} 的比热容和振动熵随温度的变化 (a) 比热容随温度的变化 (b) 振动熵随温度的变化

图 5 给出了不同 Co 含量的 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{13}$ 化合物的德拜温度随温度 T 的变化曲线. 在接近 0 K 时, $\text{LaFe}_{11}\text{Si}_{1.5}$ 的德拜温度为 307.7 K, $\text{LaFe}_{10.5}\text{Co}_1\text{Si}_{1.5}$ 的德拜温度为 308.8 K, $\text{LaFe}_{9.5}\text{Co}_2\text{Si}_{1.5}$ 的德拜温度为 310.65 K. 随着 Co 含量的增加, 德拜温度逐渐提高. 当 $T = 300$ K 时, 随着 Co 含量的增加, 德拜温度由 367 K 降低到 359.72 K. 由于 Co 含量的变化很小, 德拜温度的变化范围在 10 K 以内.

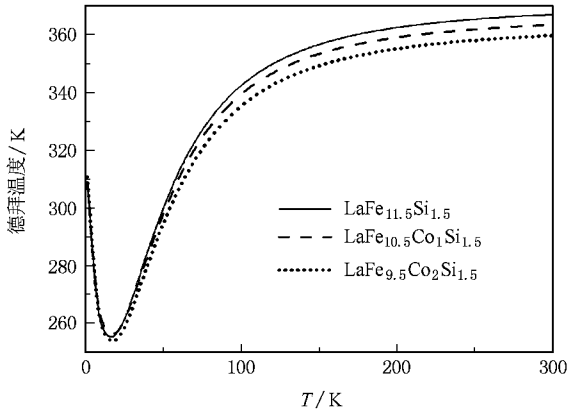


图 5 $\text{LaFe}_{11.5-y}\text{Co}_y\text{Si}_{1.5}$ 系列化合物的德拜温度随温度 T 的变化

4. 结 论

利用晶格反演原子间相互作用势, 对 NaZn_{13} 型 $R\text{Fe}_{13-x-y}\text{Co}_y\text{Si}_x$ ($R = \text{La}, \text{Nd}$) 系列三元和四元化合物进行了原子级模拟. 计算表明, 第三组元 Si 原子和第四组元 Co 原子均择优占据 96i 晶位, Si 原子和 Co 原子替代 Fe 原子使得晶体平均结合能降低, 说明 Si 和 Co 都是稳定元素. 随着 Co 含量的增加, $\text{LaFe}_{13-x-y}\text{Co}_y\text{Si}_x$ 和 $\text{NdFe}_{13-x-y}\text{Co}_y\text{Si}_x$ 的晶格参数都逐渐减小, Co 原子替代 Fe 原子使得立方晶格收缩. 同时, Nd 系化合物的晶格参数普遍小于相应的 La 系化合物. 进一步考察了不同原子对总声子态密度的贡献, La 原子主要贡献于低频段, Si 原子主要贡献于高频段. 在 100 K 以下, 声学支的贡献占据了总比热容和总振动熵的绝大部分, 光学支的贡献几乎可以忽略. 随着温度升高, 两部分的贡献均逐渐增大. 到 300 K 附近时光学支对总比热容和总振动熵的贡献分别达到 30.7% 和 20.1%. 在 0 K 附近, $\text{LaFe}_{11.5-y}\text{Co}_y\text{Si}_{1.5}$ 系列化合物的德拜温度在 307—311 K 范围. 随着 Co 原子含量的增大, 德拜温度随之增大.

[1] Pecharsky V K, Gschneidner K A 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4494
 [2] Dong Q Y, Zhang H W, Zhao T Y, Sun J R, Shen B G 2008 *Solid State Commun.* **147** 266
 [3] Liu G J, Sun J R, Shen J, Gao B, Zhang H W, Hu F X, Shen B G 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 032507
 [4] Gama S, Coelho A A, de Campos A, Carvalho A M, Gandra F C G, von Ranke P J, de Oliveira N A 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 237202
 [5] Tegus O, Bruck E, Buschow K H J, de Boer F R 2002 *Nature* **415** 150
 [6] Jia L, Liu G J, Sun J R, Zhang H W, Hu F X, Dong C, Rao G H, Shen B G 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 123904
 [7] Jia L, Sun J R, Zhang H W, Hu F X, Dong C, Shen B G 2006 *J. Phys.: Condens. Matter* **18** 9999
 [8] Shen J, Dong Q Y, Li Y X, Sun J R 2008 *J. Alloys Compd.* **458** 115
 [9] Gomes A M, Proveti J R, Takeuchi A Y, Passamani E C, Larica C 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 116107
 [10] Zhang L G, Chen J, Zhu B Q, Li Y W, Wang R W, Li Y B, Zhang G H, Li Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5506 (in Chinese) [张立刚、陈静、朱伯铨、李亚伟、汪汝武、李云宝、张国宏、李钰 2006 物理学报 **55** 5506]

[11] Zhang H W, Sun J R, Hu F X, Wang F, Shen B G 2005 *J. Chin. Rare Earth Soc.* **23** 385 (in Chinese) [张宏伟、孙继荣、胡凤霞、王芳、沈保根 2005 中国稀土学报 **23** 385]
 [12] Chang H, Liang J K, Shen B G, Yang L T, Wang F, Chen N X, Rao G H 2003 *J. Phys.: D* **36** 160
 [13] Tang W H, Liang J K, Rao G H, Yan X H 1994 *Phys. Stat. Sol. A* **141** 217
 [14] Balli M, Fruchart D, Gignoux D, Rosca M, Miraglia S 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **313** 43
 [15] Liu G J, Sun J R, Zhao T Y, Shen B G 2006 *Solid State Commun.* **140** 45
 [16] Zhu Y M, Xie K, Song X P, Sun Z B, Lü W P 2005 *J. Alloys Compd.* **392** 20
 [17] Chen N X, Shen J, Su X P 2001 *J. Phys.: Condens. Matter* **13** 2727
 [18] Chen N X, Lu Y, Shen J, Wu Y 2003 *Prog. Nature Sci.* **13** 339
 [19] Chang H, Chen N X, Liang J K, Rao G H 2003 *J. Phys.: Condens. Matter* **15** 109
 [20] Hao S Q, Chen N X 2002 *Phys. Lett. A* **297** 110
 [21] Qian P, Shen J, Chen N X 2004 *J. Alloys Compd.* **372** 70
 [22] Shen J, Qian P, Chen N X 2005 *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **13** 239

- [23] Qian P , Shen J , Chen N X 2006 *J. Phys. D* **39** 1197
- [24] Qian P , Shen J , Chen N X 2005 *Intermetallics* **13** 778
- [25] Xie J Y , Chen N X , Shen J , Teng L D , Seetharaman S 2005 *Acta Mater.* **53** 2727
- [26] Xie J Y , Chen N X , Teng L D , Seetharaman S 2005 *Acta Mater.* **53** 5305
- [27] Xie J Y , Shen J , Chen N X , Seetharaman S 2006 *Acta Mater.* **54** 4563
- [28] Chen Y , Shen J , Chen N X 2009 *Solid State Commun.* **149** 121
- [29] Liu Y , Chen N X , Kang Y M 2002 *Mod. Phys. Lett. B* **16** 187
- [30] Zhang S , Chen N X 2002 *Phys. Rev. B* **66** 064106
- [31] Long Y , Chen N X 2008 *Comp. Mater. Sci.* **42** 426
- [32] Long Y , Chen N X 2008 *Surf. Sci.* **602** 3408
- [33] Long Y , Chen N X 2008 *J. Phys. : Condens. Matter* **20** 135005
- [34] Givord D , Lemaire R 1974 *IEEE Trans. Magn.* **MAG-10** 109
- [35] Gavigan J P , Givord D , Li H S , Voiron J 1988 *Physica B* **149** 345

Structural and thermodynamic properties of Fe based compounds with NaZn₁₃-type^{*}

Chen Yi[†] Shen Jiang

(*Institute of Applied Physics , University of Science and Technology Beijing , Beijing 100083 , China*)

(Received 30 December 2008 ; revised manuscript received 1 February 2009)

Abstract

A series of Fe based compounds with NaZn₁₃-type structure is studied by using inversed interatomic potentials. Calculated results show that Si atoms and Co atoms are preferentially substituted for Fe atoms at 96*i* site. The addition of Si or Co makes the cohesive energy decrease. It is found that the lattice constants of LaFe_{13-x-y}Co_ySi_x and NdFe_{13-x-y}Co_ySi_x decrease with the increase of Co content. The investigation on the phonon density of states indicates that the lower frequency modes are mostly excited by the rare-earth atoms , and the higher frequency modes are mostly excited by Si atoms. Moreover , the addition of Co atoms makes the Debye temperature of LaFe_{11.5-y}Co_ySi_{1.5} compounds increase.

Keywords : lattice inversion , interatomic potentials , thermodynamic properties , magnetic refrigerant materials

PACC : 6155 , 3420 , 6550 , 7530S

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2006CB605101).

† E-mail : cheniyustb@yahoo.cn