

Co₅₀Fe_{50-x}Si_x 合金的结构相变和磁性*

赵晶晶¹⁾²⁾ 舒迪¹⁾ 祁欣^{1)†} 刘恩克²⁾ 朱伟²⁾ 冯琳²⁾ 王文洪²⁾ 吴光恒²⁾

1) (北京化工大学理学院, 北京 100029)

2) (中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100190)

(2011年1月28日收到; 2011年4月20日收到修改稿)

利用实验测量和理论计算相结合的方法,研究了介于 B2 结构 CoFe 低有序合金和 L2₁ 结构 Co₂FeSi 高有序合金之间的 Co₅₀Fe_{50-x}Si_x 合金的结构相变、磁相变、分子磁矩和居里温度. 采用考虑 Coulomb 相互作用的广义梯度近似 (GGA + U) 方法计算了合金的能带结构. 研究发现,合金出现较强的原子有序倾向,表现出较强的共价成相作用. 合金的晶格常数、磁矩、居里温度随 Si 含量的增加而线性地降低,极限成分 Co₂FeSi 合金的分子磁矩和居里温度分别达到 5.92 μ_B 和 777 °C. 原子尺寸效应导致合金晶格发生变化,但并未成为居里温度和分子磁矩变化的主导因素. 分子磁矩的变化符合 Slater - Pauling 原理,但发现原子磁矩的变化并非线性,据此提出了共价成相相对磁性影响的观点. 采用 Stearns 理论解释了居里温度的变化趋势,排除了原子间距对居里温度的主导影响作用. 能带计算的结果还表明,Co₂FeSi 作为半金属材料并非十分完美,可能在实际应用中会出现自旋极化率降低的问题. 发现该系列合金的结构相变和磁相变随着成分的变化聚集在窄小的成分和温度范围内.

关键词: 磁性, Heusler 合金, 结构相变**PACS:** 71.20. Be, 71.20. Lp, 75.50. Bb

1. 引言

L2₁ 结构的 Co₂FeSi 在 Heusler 合金中具有最高的分子磁矩 (6 μ_B) 和最高的居里温度 ($T_C = 1100 \pm 20$ K)^[1]. 2007 年, Nakatani 等^[2] 报道用考虑 Coulomb 相互作用的广义梯度近似 (GGA + U) 方法对 Co₂FeSi 的电子结构计算,获得了与实验测量结果一致的分子磁矩 6.0 μ_B,并指出 Co₂FeSi 合金具有半金属性,从而成为在磁电子学方面具有潜在应用前景的候选材料之一. 因此,近年来对 Co₂FeSi 合金的研究工作不断增多. 研究 Heusler 合金磁性的有效方法之一就是对其某种元素进行替代,观察一系列等结构合金的磁性、晶体结构和成相行为等物理性质的变化. 替代的方式有的是在两种 Heusler 合金间替换转变,还有的是在 Heusler 合金与一种二元基体合金间的替代转变. CoFe 是目前已知的具有最大分子磁矩的过渡金属二元合金,具有低磁晶各向异性和矫顽力、高磁导率和低剩磁等特性,其磁性

和原子有序化问题在很多前期研究中都有所报道^[3,4]. 但从 CoFe 到 Co₂FeSi 之间替代转变的角度,对 Heusler 合金 Co₂FeSi 的研究目前尚未见报道.

为了从一个新的角度深入研究 Co₂FeSi 的基本物理性质,寻找研究磁性-结构相关性的新出发点,本工作采用实验测量与理论计算相结合的方法,研究了 B2 结构有序合金 CoFe 经过 Si 替代 Fe 转变成 L2₁ 结构 Heusler 合金 Co₂FeSi 的一系列结构相变、磁相变、分子磁矩和居里温度 (T_C) 等物理行为. 研究发现,在 Co₅₀Fe_{50-x}Si_x 合金中随 Si 成分的增加,晶格常数、原子磁矩和分子磁矩、居里温度等物理参数有规律地单调变化;在晶体结构变化与磁结构变化纠缠在一起的窄小成分区间,出现了一些结构和磁性行为的异常;电子浓度的变化导致了 Fermi 能级的相对右移和交换作用的减弱;合金的态密度的变化造成了半金属性在实际应用中将出现低抗干扰的问题. 本工作对这些现象给予了物理解释,并认为这些初步发现可以成为今后深入研究 Co₂FeSi 合金的新出发点.

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号:2010CB833102)、国家自然科学基金 (批准号:60971019) 和北京市教育委员会学科与研究生教育建设项目专项资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: qixin@mail.buct.edu.cn

2. 实验与计算方法

$\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50-x}\text{Si}_x$ 系列多晶样品采用氩气保护的电弧熔炼方法制备,使用的金属纯度均大于 99.9%. 每个样品熔炼四次以保证成分均匀. 熔炼后的合金样品密封在氩气保护的石英管中,在 1000 °C 均匀化热处理 48 h,考虑到 CoFe 合金在 730 °C 附近有一个有序化转变^[5],所以在 700 °C 将样品有序化热处理 24 h 后炉冷,以获得高度原子有序. 用 Cu 靶 X 射线衍射仪分析样品的晶体结构,磁测量采用超导量子干涉器(SQUID). 用差热分析(DTA)方法测量样品的结构相变和原子有序化相变温度. 由于 CoFe 合金发生自发磁化时伴有较强的比热变化^[6],因此,DTA 测量也可以观察到系列合金的居里温度. 为了突出 DTA 测量的效果,DTA 测量中采取了适当增大样品质量(约为 300 mg)和改善样品与坩埚导热接触的措施. 电子结构的计算采用基于密度泛函理论(DFT)方法及考虑电子间 Coulomb 相互作用(U)的广义梯度近似(GGA)方法,即 GGA + U,这里 $U_{\text{Co}} = 3.0 \text{ eV}$, $U_{\text{Fe}} = 2.5 \text{ eV}$. 在 k 空间中,平面波截止能选 400 eV, k 网格点为 $8 \times 8 \times 8$,以保证体系能量和构型的收敛.

3. 结果与讨论

CoFe 合金为体心立方结构,空间群 $Pm\bar{3}m$, Co 原子占据 A (0, 0, 0) 位, Fe 原子占据 B (0.5, 0.5, 0.5) 位. Co_2FeSi 是金属间化合物,呈 $L2_1$ 结构,空间群 $Fm\bar{3}m$. 两个 Co 原子分别占据 A (0, 0, 0) 和 C (0.5, 0.5, 0.5) 位; Fe 原子占据 B (0.25, 0.25, 0.25) 位,而 Si 原子占据 D (0.75, 0.75, 0.75) 位. 本工作研究的对象是 $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50-x}\text{Si}_x$ ($x = 0-25$) 系列合金,也就是在 CoFe 合金中用 Si 逐渐替代 Fe,直至 $x = 25$ 时成为 Heusler 合金 Co_2FeSi .

粉末 X 射线衍射(XRD)方法可以确定合成的样品的结构,判断样品中原子占位的有序程度. 在一些高有序的 Heusler 合金中,可以观察到(111)和(200)超晶格衍射峰,其中(111)峰代表 B 位和 D 位之间的原子有序,(200)峰代表 A 位、C 位和 B 位之间的原子有序结构^[7]. 图 1 给出了 CoFe, $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{34}\text{Si}_{16}$, Co_2FeSi 三种典型合金样品的粉末 XRD 图谱. 可以看出,样品均为立方结构单相. CoFe 合金的

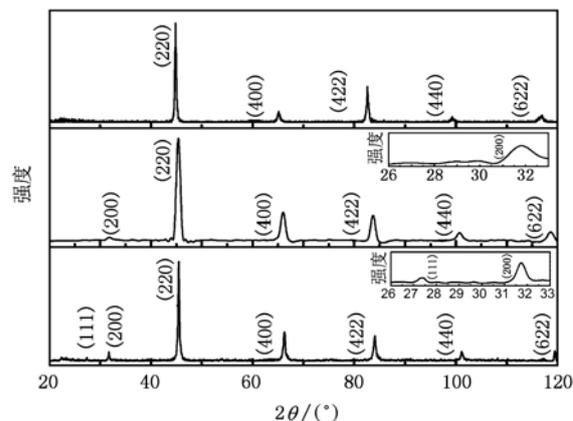


图 1 合金样品的粉末 XRD 图 (a) CoFe; (b) $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{34}\text{Si}_{16}$; (c) Co_2FeSi

XRD 谱中虽然没有出现超晶格峰,但从下面的测量结果可知的是有序的 B2 结构,没有出现(200)峰的原因是 Co 和 Fe 原子的散射因子很接近^[5]. 在 Si 取代 Fe 后的 $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{34}\text{Si}_{16}$ 样品中出现了(200)峰(见插图),表明合金中 Co 原子有序占据在 A 和 C 位,而 Fe 和 Si 原子由于成分的缘故在 B 和 D 位无序占据,合金呈 B2 结构. 随着 Si 原子的继续增加,合金变为 Co_2FeSi 时,(111)和(200)两个超晶格峰出现,表明在正分成分中 Fe 和 Si 原子的占位是有序的,合金呈 $L2_1$ 结构. 因此,随着 Si 原子的增加, $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50-x}\text{Si}_x$ 系列合金逐渐从 B2 结构转变为 $L2_1$ 结构.

通过拟合,我们得到 $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50-x}\text{Si}_x$ 系列合金的晶格常数,如图 2 所示,两端的合金 CoFe 和 Co_2FeSi 的晶格常数分别为 0.5714 nm 和 0.5637 nm. 在 Fe 逐渐被 Si 取代的过程中,晶格常数呈线性下降. 这主要是因为 Si 原子的半径小于 Fe 的原子半径. 线性拟合实验点,得到了理想的晶格常数的成分关系,并用于此后的能带计算中.

图 3 是 Co-Fe 二元相图^[5],从图中可以看到中间成分 $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ (CoFe) 合金随着温度的降低,在 1476 °C—985 °C 区间呈面心立方 A1 (αCo , γFe) 相,在 985 °C 发生从 A1 到体心立方 A2 相 (αFe) 的相转变. 然后又在 730 °C 时发生从 A2 相到 B2 (α') 相的转变. 其中 A1 相呈顺磁态,其 T_c 低于 A1-A2 转变温度. CoFe 的 A2 相呈铁磁性,但因其 T_c 高于 A1-A2 相转变温度而不可测量.

我们已经知道, Co_2FeZ (Z 为主族元素) 基的 Heusler 合金在凝固过程中,可直接成体心立方相. 而 Heusler 合金 Co_2FeSi 实际上就是用 Si 替代 CoFe

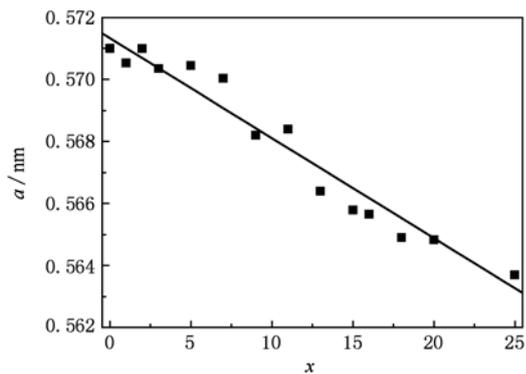


图2 $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50-x}\text{Si}_x$ 的晶格常数随 Si 含量的变化

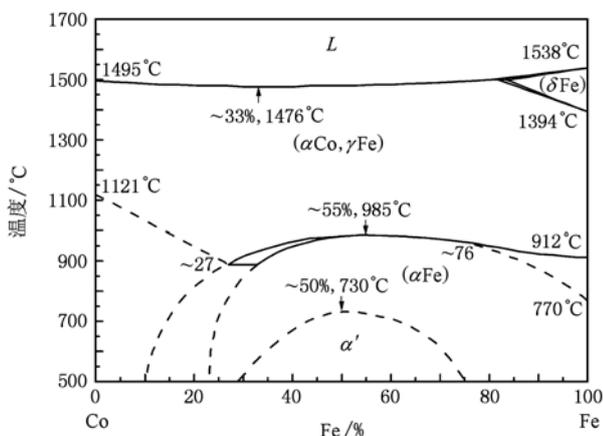


图3 Co-Fe 二元相图^[5]

合金中 50% 的 Fe. 因此, CoFe 合金表现出来的 A1-A2 相转变, 必将随着 Si 替代 Fe 量的增加, 消失在某一 Si 含量的成分处. 本工作采用 DTA 测量方法, 研究了这一替代过程中的结构相变和磁相变行为.

如图 4(a) 所示, 在 CoFe 合金的 DTA 测量中观察到了在 997 °C 和 968 °C 出现两个明显的吸/放热峰, 这对应于 A1-A2 相转变, 伴随约 30 °C 的热滞. 由于这里叠加了 A1-A2 一级相变和顺磁-铁磁二级相变两个相变, 因此相变峰很明显. 考虑到测量设备和测量方法所产生的误差, 可以认为与图 3 中的 A1-A2 相变温度是基本一致的. 而发生在 730 °C 和 725 °C 的两个吸/放热峰属于 CoFe 合金 A2-B2 的有序转变, 与相图所示一致. 这两个热峰宽化程度并不严重, 热滞也很小. 这显示了这种材料的一个特征: A2-B2 有序化相变虽然是原子扩散型一级相变, 但进行得迅速而充分.

当 Si 含量增加到 $x = 12$ 时, 如图 4(b) 所示, $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{38}\text{Si}_{12}$ 合金的 DTA 测量分别在升温的 945 °C

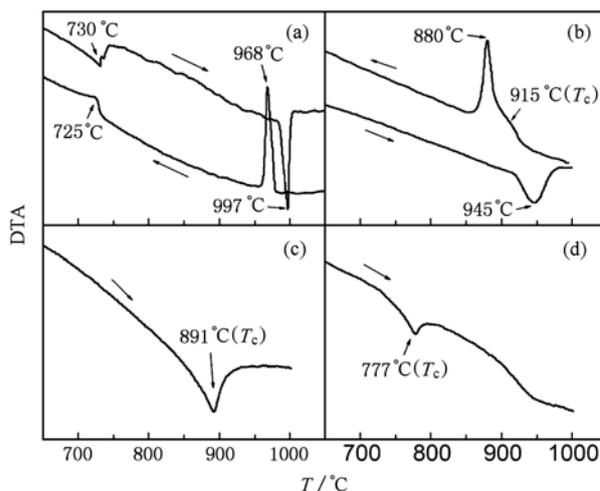


图4 合金样品 (a) $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$, (b) $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{38}\text{Si}_{12}$, (c) $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{34}\text{Si}_{16}$, (d) $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Si}_{25}$ 的 DTA 变温曲线

和降温的 880 °C, 测量到了 A2-A1 的相变峰, 其热滞增大到 65 °C. 值得指出的是, 在降温过程中, 在出现 A1-A2 相变峰之前, 观察到了在大约 915 °C 出现的另外一个小的热过程. 这对应于 A1 相的居里温度. 这个磁转变在升温过程中没有观察到单独的吸热峰, 可能的原因是由于 A2 到 A1 的一级相变温度滞后造成了结构相变与磁相变的重合, 这可以从升温曲线的吸热峰更加宽化得到印证. 这个样品的 A2-B2 的原子有序化相变用当前的测试方法已经无法观察到明显的热变化峰, 其原因可能是凝固成相时, 已经有部分 B2 相形成, 而造成低灵敏度的 DTA 测量方法无法明显显示. 在少量增加了 Si 含量至 $x = 16$ 时, 如图 4(c) 所示, $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{34}\text{Si}_{16}$ 合金的 DTA 测量只在 891 °C 出现了一个比较宽化的热峰, 这对应着样品 B2 相的居里温度, 但 A1-A2 相变的迹象则消失了. 由此可以确定, CoFe 合金原有的 A1-A2 相变, 由于 Si 对 Fe 的替代, 在 Si 成分为 $12 \leq x \leq 16$ 之间的样品中消失了, 说明这是一个临界成分区域, 当 $0 \leq x \leq 12$ 时, 合金是 B2 相; 当 $16 < x \leq 25$ 时, 合金逐渐趋向于 L2_1 相.

从以上结果可以看出, 在 $12 \leq x \leq 16$ 的 Si 成分范围中, 出现了一系列值得注意的晶体结构和磁结构的变化. 首先, 原有的 A1-A2 的相变在此消失, 样品直接成 A2 相; 其次, A1 相的居里温度 ($x = 12$ 时, $T_c = 915$ °C) 由于 Si 的替代而升高, 出现在这个成分区间的样品中; 第三, A2 (B2) 相的居里温度也在这个成分区间开始出现; 第四, A1-A2 相变出现了异常, 热滞明显增大. 需要特别指出的是, 根据目前

的测量结果,上述物理性质转变不仅聚集在一个窄小的成分区间,也有可能发生在一个窄小的温度范围(大约 50 K)内. 这种在接近相同的温度下出现的晶体结构相变和磁结构相变聚集的材料体系,以及结构和磁性的异常现象,为研究磁性对结构的影响提供了难能可贵的实验平台. 有关研究结果将在后续工作中予以报道.

继续增加 Si 含量到 $x = 25$, 从图 4 (d) 可以看出 DTA 测量到我们合成的正分 Heusler 合金 Co_2FeSi 的居里温度为 777 °C. 必须指出的是, Heusler 合金 Co_2FeSi 的居里温度在以往不同文献报道中出现了从 707 °C (980 K) 到 827 °C (1100 K)^[1] 很大范围的差异. 一种解释认为, 这与 Co_2FeSi 中原子有序度有关^[1]. 但我们认为这也许与居里温度的测量方式和确定方式不同有关. 例如, 在文献[8]报道的热磁曲线中, 若将磁化强度变化率最大的温度点定为居里温度, 则为大约 1055 K (782 °C), 与本工作采用 DTA 方法测量到的居里温度基本一致. 而本工作的热处理时间仅为 48 h (1000 °C) + 24 h (700 °C), 比文献[8]的 20 d (1027 °C) 短得多, 并且观察到了 DTA 测量中 B2-L2₁ 转变不明显的事实. 这意味着 Co_2FeSi 的有序化成相水平是很高的. 从中可以推测, 原子间较强的成键作用(在本工作中是 Co-Si, Fe-Si 间的极性共价键作用)在 Co_2FeSi 合金中较强. 这部分的深入工作将采用更精确的示差扫描热量分析(DSC)和同步磁场中热重(TG)分析的方法, 研究结果将在后续工作中予以报道.

当 A1-A2 相变消失后, $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50-x}\text{Si}_x$ 系列合金的自发磁化将从结构相变的掩盖中显现出来, 使材料的居里温度得以测量. 如图 5 所示, 在 $16 \leq x \leq 25$ 的成分区间, 合金居里温度从 $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{34}\text{Si}_{16}$ 的 891 °C 线性地减小到 Co_2FeSi 的 777 °C. 以往对这类现象的解释, 多采用非磁性元素(本工作中的 Si)替代了磁性元素 Fe 的“稀释”作用, 或者归因于“价电子”浓度的变化. 我们认为, 这些解释过于表面化, 并未触及交换作用的本质.

Stearns 针对磁性过渡金属合金和 Heusler 合金的交换相互作用所做的研究认为, 过渡金属中 3d 电子除了大部分呈局域性(d_l)外, 还存在少量的巡游性(d_i). d_l 和 d_i 电子之间的交换作用使 d_i 极化, 而 d_i 电子的浓度主导了材料体系的磁交换相互作用^[9,10]. Si 原子取代 Fe 原子的成分增加过程中, Fe 原子的浓度降低. 使合金中 d_i 电子浓度降低. 这就

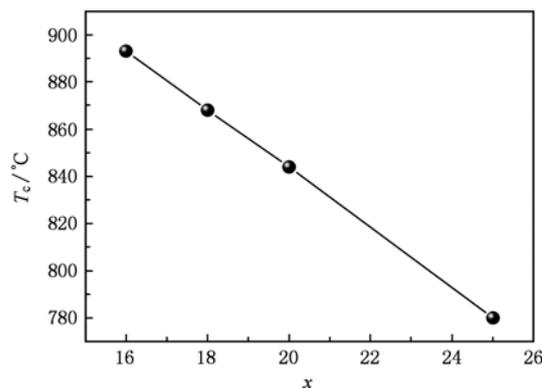


图 5 $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50-x}\text{Si}_x$ 合金的居里温度随 Si 成分的变化

使得 d_l 和 d_i 电子之间的交换作用减弱, 导致了居里温度的降低. Stearns 关于交换相互作用的理论指出 d_i 电子的自旋极化率随原子间距的增大而减小, 而我们前面的结构分析指出, 随着 Si 含量的增加, 晶格常数是减小的. 由此可知, 在本工作的系列合金中居里温度的降低, 与元素替代造成的原子间距变化无关, 而主要是由 d_i 电子的浓度变化主导的.

图 6 所示为实验测量的 $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50-x}\text{Si}_x$ 系列样品分子磁矩随成分的变化, 并与能带计算的结果进行了对比. 分子磁矩是根据 5 K 温度下测量的磁化曲线(见图 6 插图)计算所得. 从图中可以看出实验值与理论值符合得很好, 这也证明了计算方法和结果是可靠的. 两个端点成分 CoFe 和 Co_2FeSi 的分子磁矩分别为 $9.46\mu_B$ 和 $5.92\mu_B$, 与前人文献报道的实验值一致^[1,11]. 由于我们考虑了电子间 Coulomb 相互作用, 所以 Co_2FeSi 的分子磁矩的计算得以与实验结果一致. 此前一些计算工作中, 如果不考虑 Coulomb 相互作用, Co_2FeSi 的分子磁矩计算值大约在 $5.72\mu_B$ ^[12], 与实验结果相差较大. 考虑 Coulomb 相互作用时, 原子磁矩之间的交换作用起源于电子之间的 Coulomb 相互作用^[8], 本文关于 Co_2FeSi 的计算考虑了 Co, Fe 原子电子之间的 Coulomb 相互作用, 即更为精细地考虑了它们之间的交换作用, 使得计算结果与实验值相符.

从图 6 可知, 随着 Si 含量的增加, $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50-x}\text{Si}_x$ 的分子磁矩在整个替代过程中线性地下降了 $3.54\mu_B$, 符合 Slater-Pauling 原理, 磁矩随着“价电子”浓度的降低而减小. 计算显示, 这种现象更本质的原因是, 随着 Si 的成分增加, 磁性原子 3d 电子的浓度降低, 态密度发生变化, 导致 Fermi 能级(E_F)随着合金电子浓度的减小而相对右移(见图 8), 这样就减

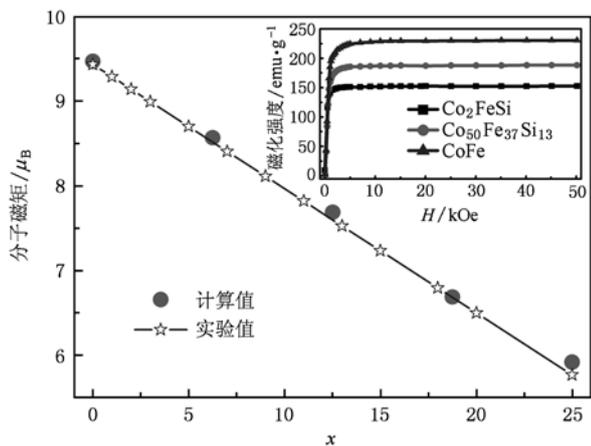


图6 $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50-x}\text{Si}_x$ 系列样品的分子磁矩随 Si 成分的变化

弱了合金的磁性^[13].

$\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50-x}\text{Si}_x$ 系列样品的分子磁矩随成分呈线性变化,但各原子磁矩随 Si 含量的变化却并非如此. 图 7 给出了计算得到的 $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50-x}\text{Si}_x$ 系列合金的磁矩随 Si 成分增加的变化. 这首先说明 $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50-x}\text{Si}_x$ 系列合金在 Si 含量的变化过程中 Co 和 Fe 原子磁矩都是铁磁性排列的. 在 Si 替代 Fe 的过程中, Co 的磁矩逐渐减小,从 $1.62 \mu_B$ 降低到了 $1.36 \mu_B$, 变化比较大,主导着分子磁矩的变化. 而 Fe 原子的磁矩从 $3.12 \mu_B$ 升高到了 $3.22 \mu_B$, 变化相对较小.

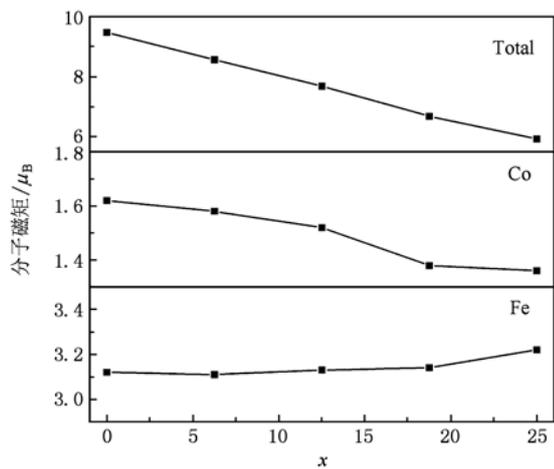


图7 计算得到的 $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50-x}\text{Si}_x$ 合金的分子磁矩和各原子磁矩随 Si 含量增加的变化

从计算结果中可以看到合金中的分子磁矩呈线性变化,已经为实验结果所证实. 而各个磁性元素的原子磁矩的变化则并非线性. 这表明在元素替代的过程中,各个磁性原子的磁矩变化与分子磁矩

变化并非主从关系,而 Slater-Pauling 原理仅仅是对分子磁矩变化的唯象解释. 这更容易令人注意到分子磁矩的线性变化与 Si (Fe) 原子浓度线性变化的一致性,强共价作用导致了磁矩的降低^[14],而共价作用与 Si 原子数成正比,这很可能是分子磁矩线性变化的原因.

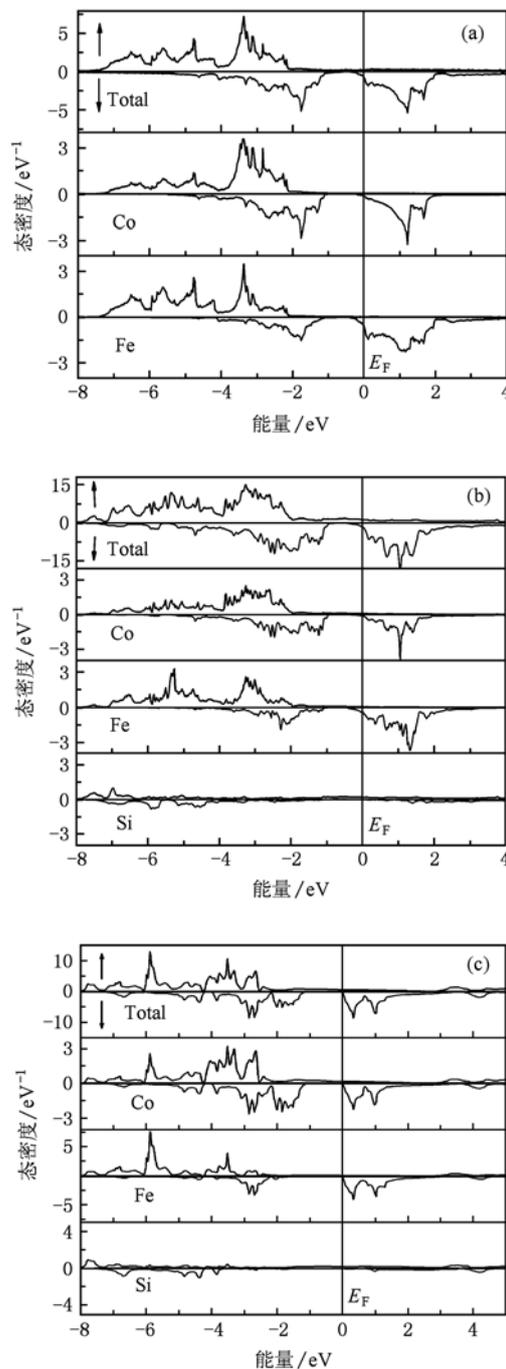


图8 计算得到的 $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50-x}\text{Si}_x$ 合金的态密度 (a) CoFe, (b) $\text{Co}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Si}_{0.5}$, (c) Co_2FeSi

计算得到的三个典型的 $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50-x}\text{Si}_x$ 合金的态

密度如图 8 所示. -8 eV 以下主要是能量较低的 Si 的 s 电子, 它们受 3d 电子的影响很小, 因此并没有在图中给出. 在 -8 eV 到 $+2$ eV 之间的态密度峰主要来自过渡族元素的贡献, 这与 Co-Co, Co-Fe 之间的强的共价杂化作用有关. 在立方晶场的作用下, Co, Fe 的自旋态密度发生 $e_g - t_{2g}$ 能级劈裂, 形成了低能的成键态峰和高能的反键态峰, 之间由态密度较低的赝能隙隔开^[15]. Co 原子位上局域着很高的成键态密度并位于 Fermi 能级以下, 无论是向上向下自旋都是如此. 而在 Fermi 能级以上, 随着 Si 原子的增加, Co 原子的反键态密度减小, 反键态峰能量也逐渐降低. 同时, 在 -3 eV 至 -7 eV 范围内, 可以观察到 Si 与 Co 原子自旋向下的态密度存在明显增强的共振峰, 而 Si 与 Fe 原子之间则未观察到这一现象, 这表明 Si 与 Co 原子之间发生了较强的轨道杂化作用. 这意味着 Co 原子与 Si 原子的成键使其交换劈裂被削弱, 导致 Co 磁矩的降低. 在 Fe 的自旋向上的态密度中, 成键峰和反键峰均位于 Fermi 能级以下, 但在自旋向下的态密度中, 由于交换劈裂的作用, 反键峰被移到了 Fermi 能级以上的区域, 这将使 Fe 具有较大的原子磁矩. 由于 Si 与 Fe 原子无显著共价的键合作用, Fe 原子的反成键态密度和反成键峰能量在 Si 含量增加的过程中基本不变, 所以 Fe 原子的磁矩基本保持不变.

对 Heusler 合金 Co_2FeSi 的研究工作最近几年不断增多, 主要的原因是认为这种材料具有半金属性. 但是, 从上述的计算结果看, 在这个材料中费米能级过于靠近导带底(图 8 (c)), 即使其基态具有半金属性, 但从实用角度考虑, 其抵抗缺陷和热扰动的能力较弱^[16]. 这二者都可以造成传导电子自旋极化的大幅度降低. 此前已经有报道采用在 Co_2FeSi 中用 Al 部分替代 Si, 试图将 Fermi 能级移动到

能隙中间^[2]. 但是, 这种方法容易引起原子无序化的问题, 因为 Al 容易引起 Fe-Al 原子间 B2 类错占位^[17]. 本工作中 Co_2FeSi 能带结构的计算结果指出了这个问题. 这启发了我们采用新的能带设计的方法去获得更好的半金属 CoFeSi 合金, 其结果将在后续工作中报道.

4. 结 论

本工作将实验测量与电子结构计算相结合, 从 B2 合金 CoFe 经过 Si 替代 Fe 转变成 $L2_1$ 结构 Co_2FeSi Heusler 合金的角度, 研究了 $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50-x}\text{Si}_x$ 系列合金结构相变、磁相变、分子磁矩和居里温度等物理性质随成分的变化. 研究发现: 合金出现较强的原子有序倾向, 表现出较强的共价成相作用; 合金的晶格常数、磁矩、居里温度随 Si 含量的增加而线性地降低; 晶格变化的原因是由原子尺寸效应造成. 分子磁矩的变化符合 Slater-Pauling 原理, 但计算结果指出, 电子浓度机制很可能仅仅是一种唯象的解释. 原子磁矩变化方式与分子磁矩相反的事实, 更倾向于突出了共价成相的作用. 能带计算中 Fermi 能级相对右移的结果, 更进一步证实了这一观点的合理性. 本工作采用 Stearns 理论解释了居里温度的变化, 从而得出原子间距在该材料系列中居里温度变化不是主因的结论. 能带计算的结果还指出, Co_2FeSi 作为半金属材料并非十分完美, 可能在实际应用中会出现自旋极化率降低的问题, 指出了设计新的材料体系的必要性. 本工作发现, 合金的结构相变和磁相变随着成分的变化聚集在窄小的成分和温度范围内, 并呈现出相变滞后异常增大. 这表明 Co_2FeSi 有可能成为进一步研究磁性对晶体结构影响的有利对象.

[1] Wurmehl S, Fecher G H, Kandpal H C, Ksenofontov V, Felser C, Lin H J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 032503
 [2] Nakatani T M, Rajanikanth A, Gercsi Z, Takahashi Y K, Inomata K, Hono K 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 033916
 [3] Eguchi T, Matsuda H, Oki K 1968 *IEEE Trans. Magn.* **4** 476
 [4] Hanlmyuang Y, Ohodnicki P R, Laughlin D E, McHenry M E 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 08F101
 [5] Okamoto H, Subramanian P R, Kacprzak L 2000 *Desk Handbook Phase Diagrams for Binary Alloys* (Vol. 2) (Ohio: ASM International) p1186

[6] Dai D S, Qian K M 1987 *Ferromagnetism* (Vol. 1) (Beijing: Science Press) p105 (in Chinese) [戴道生、钱昆明 1987 铁磁学(上卷)(北京:科学出版社)第105页]
 [7] Webster P J 1969 *Contemp. Phys.* **10** 559
 [8] Huang K, Han R Q 1988 *Solid State Physics* (Beijing: Higher Education Press) p417 (in Chinese) [黄昆、韩汝琦 1988 固体物理(北京:高等教育出版社)第417页]
 [9] Stearns M B 1973 *Phys. Rev.* **B 8** 4383
 [10] Stearns M B, Norbeck J M 1979 *Phys. Rev.* **B 20** 3739
 [11] Buschow K H J, van Engen P G, Jongebreur R 1983 *J. Magn.*

- Magn. Mater.* **38** 1
- [12] Wurmehl S, Fecher G H, Kandpal H C, Ksenofontov V, Felser C, Lin H J, Morais J 2005 *Phys. Rev. B* **72** 184434
- [13] Ohandley R C 1999 *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications* (Vol. 2) (New York: A Wiley-Interscience Publication) p144
- [14] Kübler J, William A R, Sommers C B 1983 *Phys. Rev. B* **28** 1745
- [15] Qi J S, Yu H L, Jiang X F, Shi D N 2010 *Int. J. Mod. Phys. B* **24** 967
- [16] Zhao J J, Qi X, Liu E K, Zhu W, Li G J, Wang W H, Wu G H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 047108 (in Chinese) [赵晶晶、祁欣、刘恩克、朱伟、钱金凤、李贵江、王文洪、吴光恒 2011 物理学报 **60** 047108]
- [17] Balke B, Fecher G H, Felser C 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 242503

Structural phase transition and magnetic properties of $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50-x}\text{Si}_x$ alloys*

Zhao Jing-Jing¹⁾²⁾ Shu Di¹⁾ Qi Xin^{1)†} Liu En-Ke²⁾ Zhu Wei²⁾ Feng Lin²⁾ Wang Wen-Hong²⁾ Wu Guang-Heng²⁾

1) (School of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

2) (State Key Laboratory of Magnetism, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 28 January 2011; revised manuscript received 20 April 2011)

Abstract

The structural and the magnetic properties of $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50-x}\text{Si}_x$ alloys are investigated by carrying out experimental measurements and electron structure calculation. The alloy series exhibits the highly chemical ordering structure, showing a strong covalent bonding effect. The lattice parameters, molecular moment and Curie temperature linearly decrease with the increase of the Si content. The deviation of the structure is attributed to the atomic size effect. Based on Stearns theories, the decrease of the itinerant 3d (d_i) electron results in the decrease of Curie temperature due to the substitution of Si for Fe. The change of molecular moment follows the Slater-Pauling rule, but the calculation indicates that the change of the atomic moments is not linear. It implies that the covalent bonding effect is responsible for the magnetic changes. The molecular moment and Curie temperature of Heusler alloy Co_2FeSi are measured to be $5.92 \mu_B$ and $777 \text{ }^\circ\text{C}$, respectively. The calculation results also indicate that the half-metallic property of Co_2FeSi may not be so perfect as reported, which requires a new design of energy band for the practical application. The investigation also shows that the structural transition and the magnetic structure transition accumulate in a narrow interval of Si content, which may become a good object for studying the interaction between the magnetization and the structure.

Keywords: magnetic properties, Heusler alloys, structural phase transition

PACS: 71.20. Be, 71.20. Lp, 75.50. Bb

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2010CB833102), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60971019), and Specific Funding of Discipline and Graduate Education Project of Beijing Municipal Commission of Education.

† Corresponding author. E-mail: qixin@mail.buct.edu.cn