

La(Fe,Si)<sub>13</sub> 化合物的居里温度机制\*王芳<sup>†</sup> 汪金芝 冯唐福 孙仁兵 余盛

(宁波工程学院, 宁波 315211)

(2013年12月4日收到; 2014年3月4日收到修改稿)

NaZn<sub>13</sub> 型 La(Fe,Si)<sub>13</sub> 化合物随 Si 含量增加, 相变性质由一级过渡为二级, 化合物晶胞体积收缩, 饱和磁化强度降低, 居里温度升高. 其居里温度与晶胞体积之间的关系不能用 Bethe-Slater 曲线给出合理的解释. 本文利用添加间隙原子碳调节 La(Fe,Si)<sub>13</sub> 化合物晶胞体积和居里温度的方法, 系统研究了该化合物居里温度与晶胞体积之间的关系. 结果发现二者之间的变化规律遵循 Jaccarino-Walker 模型, 即仅有 5% 甚至更少的 3d 电子被认为是真正的巡游电子, 其余的 3d 电子仍是局域的. 以极化的巡游电子为媒介, 局域电子之间产生类似于 Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida 的长程相互作用, 相互作用的符号和大小与距离呈周期性震荡. 随 Si 含量的增加, La(Fe,Si)<sub>13</sub> 化合物巡游电子数目增加, 化合物的居里温度由晶胞体积和巡游电子的浓度共同决定.

关键词: 磁性, 居里温度

PACS: 75.47.Np

DOI: 10.7498/aps.63.127501

## 1 引言

稀土(R)-过渡族(T)化合物中存在三种不同类型的相互作用, 即: R-R相互作用, R-T相互作用和T-T相互作用, 居里温度主要由最强的T-T相互作用决定<sup>[1]</sup>. 添加间隙原子或过渡族原子替代可导致R-T化合物的居里温度显著变化, 通常采用平均场理论来解释间隙原子<sup>[2-4]</sup>或者元素替代<sup>[5-6]</sup>对化合物居里温度( $T_C$ )的影响, 提出交换作用依赖于原子间的距离, 即满足Bethe-Slater曲线. Bethe-Slater曲线是从直接交换作用出发, 为反映交换作用与相邻原子的电子波函数的交迭程度之间的关系提出的交换作用与原子间距关系的假想曲线. 3d过渡族金属元素在周期表中从左到右, 随原子序数的增加, 巡游性逐渐减弱. 由其构成的合金和化合物的磁性强烈依赖于巡游电子和局域电子的数目. T-T交换作用性质决定于能带结构, 原子间距只是影响能带结构的因素之一. 因

此, 把居里温度的变化仅仅归因于与原子间距离相关的交换作用强弱的变化是一种过于简单的模型<sup>[7]</sup>. 实验上也观察到, 某些稀土-铁基化合物的居里温度与原子间距之间的关系与Bethe-Slater曲线描述的现象矛盾. 如YFe<sub>12-x</sub>Mo<sub>x</sub><sup>[8]</sup>的晶格常数随 $x$ 增加而变大, 而居里温度随 $x$ 增加降低; Ce<sub>2</sub>Fe<sub>17-x</sub>Si<sub>x</sub><sup>[9]</sup>化合物则相反, 晶格常数随 $x$ 增大而减小, 但其居里温度反而升高. 因此, 需重新考虑稀土-铁基化合物的居里温度机制.

Moran等<sup>[10]</sup>在海森堡模型中引入了随机相位近似(random-phase approximation, RPA)理论, 认为交换作用常数是长程近似的, 其符号和大小随距离呈周期性近似, 距离很远时可忽略; 借用第一性原理计算得到的居里温度数值接近实验值. 但是, 不能解释实验中观察到的化合物的居里温度对压力( $p$ )的微分 $\partial T_C / \partial p$ 几乎为零的现象.

Brouha和Buschow<sup>[11]</sup>研究了压力对R<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>和R<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>化合物居里温度的影响, 从巡游电子铁磁材

\* 国家自然科学基金(批准号: 11204147, 51371185)、浙江省自然科学基金(批准号: LY13A040002)、宁波市自然科学基金(批准号: 2013A610130)和宁波工程学院基金资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: jfzw2001@163.com

料的Stoner-Wohlfarth理论出发, 提出居里温度随体积( $V$ )的变化( $\Gamma$ )可以表示为

$$\Gamma = \frac{d \ln T_C}{d \ln V} = \left( -\frac{1}{KT_C} \right) \frac{dT_C}{dp}, \quad (1)$$

其中,  $K$  为压缩系数. 压强为零时  $\Gamma$  与居里温度的关系由(2)式给出:

$$\Gamma = \frac{d \ln T_C}{d \ln V} = -\frac{5}{3} + BT_C^{-2}, \quad (2)$$

其中,  $B$  是依赖于3d过渡金属的常数, 而与稀土元素种类和成分无关<sup>[12]</sup>,  $R_xCo_y$  体系中,  $B$  取  $2.9 \times 10^6 K^2$ ,  $R_xFe_y$  体系中,  $B$  取  $1.25 \times 10^6 K^2$ . 该模型认为, 3d 电子基本是巡游的, 仅3d带宽和Stoner增强因子依赖于体积.

Stearns<sup>[13-18]</sup> 在解释稀土-过渡族化合物的磁性时提出另外一种模型, 认为 Fe, Co, Ni 中仅有5%甚至更少的3d电子被认为是真正的巡游电子(di), 其余的3d电子仍是局域的(dl). 由于库仑作用, di电子被极化, 以极化的巡游电子为媒介, dl电子之间产生类似于Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) 的长程相互作用, 相互作用的符号和大小与距离呈周期性震荡. 一些实验和理论计算结果都验证了该假设的合理性. Jaccarino-Walker<sup>[19]</sup> 提出, 局域自旋  $S_i$  和巡游自旋  $\sigma_i$  之间的相互作用为  $-2J_{\text{eff}}\sigma_i \cdot S_i$ , 不考虑 dl-dl 之间的直接重叠, 居里温度可以由下式给出<sup>[19,20]</sup>:

$$T_C = \frac{4S(S+1)}{3k_B N_0 g^2 \mu_B^2} J_{\text{eff}}^2 \chi(T_C), \quad (3)$$

其中,  $\chi$  为巡游电子的顺磁磁化率,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $N_0$  是 Avogadro 常数,  $g$  是朗道因子,  $J_{\text{eff}}$  表征局域自旋和巡游自旋之间的耦合程度. 巡游电子的顺磁磁化率可表示为

$$\chi = 2N(E_F)\mu_B^2\alpha, \quad (4)$$

其中  $\alpha$  为 Stoner 增强因子. 则居里温度与体积之间的关系可表示为

$$\Gamma = \frac{d \ln T_C}{d \ln V} = 2 \frac{d \ln J_{\text{eff}}}{d \ln V} + \frac{d \ln \chi(T_C)}{d \ln V}, \quad (5)$$

$$\Gamma = \frac{5}{3} + \frac{2d \ln J_{\text{eff}}}{d \ln V} + \frac{(5/8)k_B N_0 g^2 I^2}{S(S+1)J_{\text{eff}}^2 I_b} T_C, \quad (6)$$

其中  $I$  是原子间有效相互作用积分,  $I_b$  是考虑到多体关联效应后的原子间有效相互作用积分.

NaZn<sub>13</sub> 型 La(Fe,Si)<sub>13</sub> 化合物由于其优良的磁制冷能力而备受关注, 随 Si 含量增加, 相变性质由一级过渡为二级, 化合物晶胞体积收缩, 饱和磁化强度降低, 居里温度升高<sup>[21-24]</sup>. 其居里温度与晶胞体积之间的关系不能用 Bethe-Slater 曲线给出合理的解释. 本文通过添加间隙原子碳, 研究体积变化对 La(Fe,Si)<sub>13</sub> 化合物磁性的影响, 从而进一步解释该化合物的居里温度机制.

## 2 样品制备及测量手段

LaFe<sub>13-z</sub>Si<sub>z</sub>C<sub>δ</sub> ( $z = 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0, 2.2$ ;  $\delta = 0-1.0$ ) 合金锭用纯度大于 99.9% 以上的 La, Fe, Si, Fe-C 合金组分按所需的化学配比配料, 在氩气气氛保护下, 电弧反复熔炼 3 次, 1050 °C 真空退火 30 d 再经液氮快冷至室温. 采用 Cu 靶 X 射线衍射仪检测粉末样品的单相性和晶体结构, 所有样品的磁性测量均使用 MPMS-7 型超导量子磁强计.

## 3 实验结果

图 1 为 LaFe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.6</sub>C<sub>δ</sub> 化合物室温粉末 X 射线衍射图 (XRD). C 含量较低时化合物保持立方 NaZn<sub>13</sub> 型晶体结构, 衍射峰随碳含量的增加向小角度方向平移, 表明 C 的引入导致化合物晶胞体积膨胀. 实验还发现, 随 Si 含量的降低, 为保持 NaZn<sub>13</sub> 型面心立方结构, 间隙原子 C 的含量也随之降低.

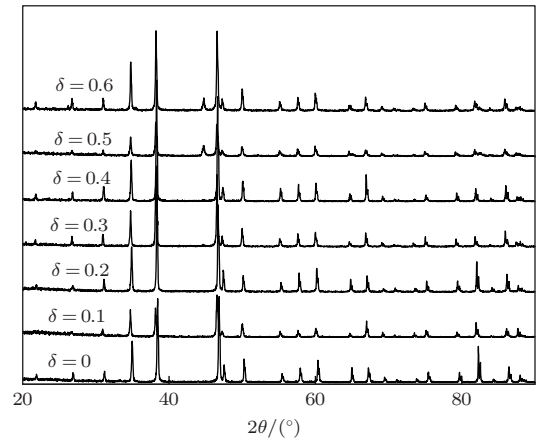


图 1 LaFe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.6</sub>C<sub>δ</sub> ( $0 \leq \delta \leq 0.6$ ) 化合物在室温下的 XRD 图

图2为LaFe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.6</sub>C<sub>δ</sub>化合物在0.01 T磁场下的热磁曲线,居里温度由磁化强度对温度求导数的极小值来确定.其他LaFe<sub>13-z</sub>Si<sub>z</sub>C<sub>δ</sub>(z = 1.2, 1.4, 1.8, 2.0, 2.2)化合物的居里温度由同样方法确定.

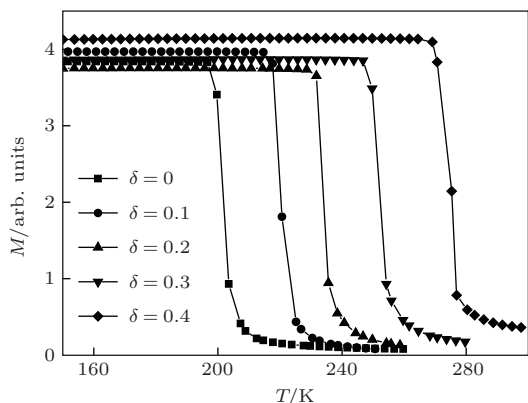


图2 LaFe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.6</sub>C<sub>δ</sub>(0 ≤ δ ≤ 0.4)化合物在0.01 T 磁场下的热磁曲线

图3为LaFe<sub>13-z</sub>Si<sub>z</sub>化合物晶格常数a和T<sub>C</sub>与Si含量z的关系.Si的原子半径(1.46 Å)小于Fe(1.72 Å),晶格常数a随Si含量的增加线性降低,T<sub>C</sub>却近似线性升高.由于La是非磁性原子,化合物居里温度由Fe-Fe原子间的交换作用决定,平均场理论为

$$3k_B T_C = 2Z_{TT} J_{TT} S_T (S_T + 1), \quad (7)$$

其中Z<sub>TT</sub>为Fe原子的最近邻同类原子的平均数,J<sub>TT</sub>为过渡族金属原子间的交换作用常数.根据(7)式,可以利用实验测量得到的居里温度及饱和磁化强度来计算Fe-Fe间的交换作用常数J<sub>TT</sub>.Si原子替代Fe,不仅引起晶胞体积的收缩,还将引入Si 3s<sup>2</sup>3p<sup>2</sup>电子与Fe 3d电子之间的轨道杂化,使Fe 3d电子交换劈裂变弱,Fe原子磁矩降低,如图4所示.插图为Fe原子的最近邻数n与Si含量z之间的关系.由图3和图4可见,LaFe<sub>13-z</sub>Si<sub>z</sub>化合物的晶格常数a,Fe原子磁矩μ<sub>Fe</sub>和Fe的最近邻数n三者都随Si含量的增加而降低,而Fe-Fe原子间的交换作用却增强,这与Bethe-Stater曲线所预言的结果是完全不同的.因此,从直接交换相互作用出发不能合理解释LaFe<sub>13-z</sub>Si<sub>z</sub>化合物的居里温度随晶格常数的减小而增大的现象,需要考虑3d电子的巡游特性.

图5为LaFe<sub>13-z</sub>Si<sub>z</sub>C<sub>δ</sub>(z = 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0和2.2)间隙化合物的居里温度与晶格常数的关

系,由图可见居里温度随晶格常数近线性增加.随Si含量的增加,虽然居里温度显著升高,但饱和磁化强度基本保持不变.

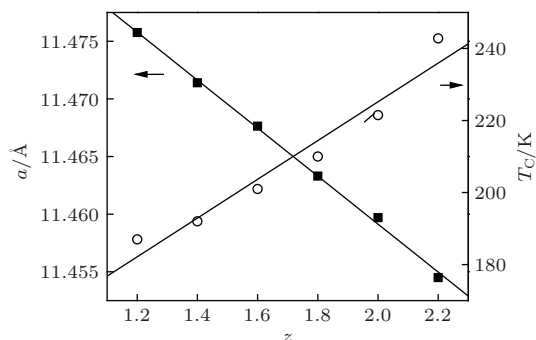


图3 LaFe<sub>13-z</sub>Si<sub>z</sub>化合物的居里温度T<sub>C</sub>和室温晶格常数a及Si含量z的关系

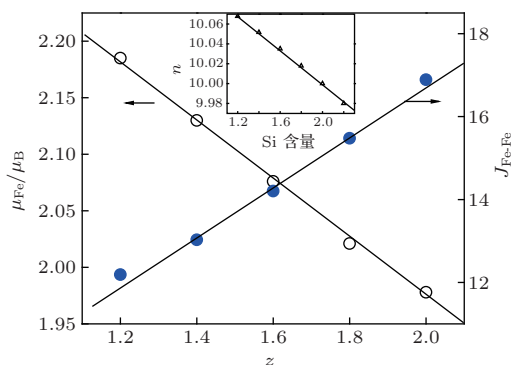


图4 LaFe<sub>13-z</sub>Si<sub>z</sub>(1.2 ≤ z ≤ 2.0)化合物的Fe原子磁矩μ<sub>Fe</sub>和交换作用常数J<sub>Fe-Fe</sub>与Si含量z的关系,插图为Fe原子的最近邻数n与Si含量z的关系

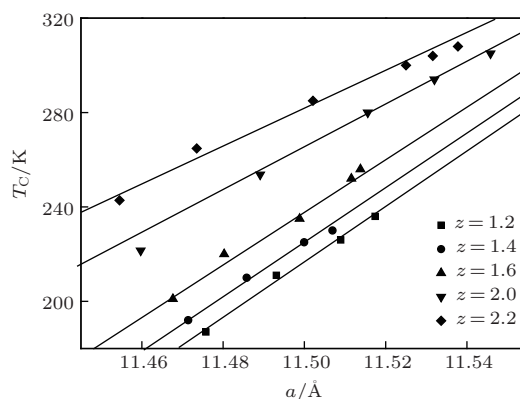


图5 LaFe<sub>13-z</sub>Si<sub>z</sub>C<sub>δ</sub>居里温度与晶格常数之间的关系

图6为 $\Gamma = \frac{d \ln T_C}{d \ln V}$ 与居里温度的关系.可以看到,Γ与居里温度之间呈线性关系:

$$\Gamma = 57.06 - 0.2T_C, \quad (8)$$

而远偏离

$$\Gamma = \frac{d \ln T_C}{d \ln V} = -\frac{5}{3} + BT_C^{-2}$$

曲线(其中  $B$  取  $1.25 \times 10^6$ )<sup>[12]</sup>. 将(6)式代入(8)式得到  $\frac{d \ln J_{\text{eff}}}{d \ln V} = 27$ , 表明 dl 电子和 di 电子之间的相互作用随体积增大而增大. 把上述结果代入(5)式, 得到  $\frac{d \ln \chi(T_C)}{d \ln V}$  值在  $-6$  和  $-34$  之间. 在其他一些稀土-铁基化合物中也曾观察到  $T$  与居里温度之间的这种线性关系, 如  $R_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$  化合物的居里温度随体积变化也表现出类似的行为<sup>[25,26]</sup>. 由此可见, 在  $\text{LaFe}_{13-z}\text{Si}_z$  化合物中, Fe 3d 电子既不是完全局域的(dl), 也不完全是巡游的(di); 而是以局域电子为主, 存在一小部分的巡游电子(约5%). Fujita 等<sup>[27]</sup>通过对  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  化合物有效磁矩的分析也得出类似结论. 加入间隙原子后, 饱和磁化强度对体积变化不敏感也表明, Fe 3d 电子基本是局域的. 巡游电子 di 由于 dl 和 di 电子间的库仑作用被极化, 以极化的 di 电子为媒介, dl 电子之间产生一类似于 RKKY 作用的长程相互作用, 相互作用的大小及符号随距离呈周期性震荡变化; 此外 di 电子与 dl 电子之间还存在较弱的轨道杂化. 磁性质由巡游电子 di 的数目决定, 并且 di 电子数目可通过与具有不同巡游和局域电子性质的其他元素合金化来控制. 因此, 在  $\text{LaFe}_{13-z}\text{Si}_z$  化合物中, Si 原子替代 Fe 后, 不仅引起晶胞体积的收缩, 还会引入 Si 3s3p 电子与 Fe3d 电子间的轨道杂化, 从而调整巡游电子和局域电子之间的数目, 影响其磁性质的变化.

从上面的讨论可以看出, 随 Si 含量  $z$  增加,  $\text{LaFe}_{13-z}\text{Si}_z$  化合物的晶胞体积收缩, 但巡游电子浓度也随之升高, 可能会减弱单纯由晶胞体积收缩引起的居里温度下降, 因此, 居里温度最终由晶胞体积的大小和巡游电子的浓度来决定.

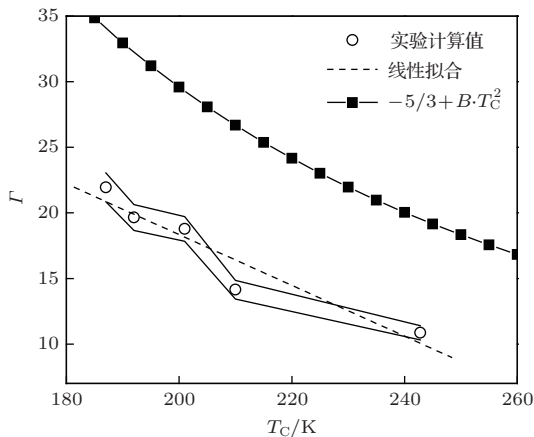


图6  $\text{LaFe}_{13-z}\text{Si}_z\text{C}_\delta$  化合物的  $\Gamma$  与居里温度的关系

## 4 结 论

通过添加间隙原子C的方法, 研究了  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  化合物的居里温度与晶胞体积之间的关系, 发现居里温度与晶胞体积的变化规律遵循 Jaccarino-Walker 模型, 即

$$\Gamma = \frac{5}{3} + \frac{2d \ln J_{\text{eff}}}{d \ln V} + \frac{(5/8)k_B N_0 g^2 I^2}{S(S+1)J_{\text{eff}}^2 I_b} T_C.$$

实验结果表明, 仅有5% 甚至更少的3d电子被认为是真正的巡游电子, 其余的3d电子仍是局域的. 由于库仑作用, di 电子被极化, 以极化的巡游电子为媒介, dl 电子之间产生类似于 RKKY 的长程相互作用, 相互作用的符号和大小与距离呈周期性震荡. 在  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  化合物中, 随着 Si 含量的增加, 巡游电子数目增加, 因此化合物的居里温度由晶胞体积的变化和巡游电子的浓度共同决定.

感谢中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室在磁性测试上的支持.

## 参考文献

- [1] Wohlfarth E P 1980 *Ferromagnetic Materials* (Vol. 1) (North Holland: North Holland Publishing Company) p227
- [2] Sun H, Coey J M D, Otani Y, Hurley D P F 1990 *J. Phys. Condens. Matter* **2** 6465
- [3] Qi Q N, Sun H, Skomski R, Coey J M D 1992 *Phys. Rev. B* **45** 12278
- [4] Katter M, Wecker J, Schultz L, Grossinger R 1990 *J. Magn. Magn. Mater.* **92** L14
- [5] Jacobs T H, Buschow K H J, Zhou G F, Li X, de Boer F R 1992 *J. Magn. Magn. Mater.* **116** 220
- [6] Sun H, Akayama M, Tatami K, Fujii H 1993 *Physica B* **183** 33
- [7] Herbst J F 1991 *Rev. Mod. Phys.* **63** 819
- [8] Sun H, Akayama M, Tatami K, Fujii H 1993 *Physica B* **183** 33
- [9] Middleton D P, Buschow K H J 1994 *J. Alloy. Compounds* **206** L1
- [10] Moran S, Ederer C, Fahnle M 2003 *Phys. Rev. B* **67** 012407
- [11] Brouha M, Buschow K H J 1973 *J. Appl. Phys.* **44** 1813
- [12] Brouha M, Buschow K H J, Miedema A R 1974 *IEEE Trans. Magn. MAG* **10** 182
- [13] Beth Stearns M 1971 *Phys. Rev. B* **4** 4081
- [14] Beth Stearns M 1972 *Phys. Rev. B* **6** 3326
- [15] Beth Stearns M 1973 *Phys. Rev. B* **8** 4383
- [16] Beth Stearns M 1976 *Phys. Rev. B* **13** 1183
- [17] Beth Stearns M 1978 *J. Appl. Phys.* **49** 1555
- [18] Beth Stearns M 1978 *Phys. Rev. B* **17** 2809
- [19] Jaakkola S, Parviainen S, Penttila 1983 *J. Phys. F* **13** 491

- [20] Takahashi T, Shimizu M 1965 *J. Phys. Soc. Japan* **20** 26
- [21] Hu F X, Shen B G, Sun J R, Zhang X X 2000 *Chin. Phys.* **9** 550
- [22] Wang F, Chen Y F, Wang G J, Sun J R, Shen B G 2004 *Chin. Phys.* **13** 393
- [23] Shen J, Li Y X, Wang F, Wang G J, Zhang S Y 2004 *Chin. Phys.* **13** 1134
- [24] Wang F, Chen Y F, Wang G J, Sun J R, Shen B G 2004 *Chin. Phys.* **13** 1344
- [25] Valeanu M, Plugaru N, Burzo E 1994 *Phys. Status Solidi B* **184** K77
- [26] Plugaru N, Valeanu M 1994 *IEEE Trans. Magn. MAG* **30** 663
- [27] Fujita A, Yako H, Kano M 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 17A924

## Curie temperature mechanism in $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ compound\*

Wang Fang<sup>†</sup> Wang Jin-Zhi Feng Tang-Fu Sun Ren-Bing Yu Sheng

(Ningbo University of Technology, Ningbo 315211, China)

( Received 4 December 2013; revised manuscript received 4 March 2014 )

### Abstract

In  $\text{NaZn}_{13}$  type  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  compound, the phase transition nature varies from the first order to the second order, the cell volume contracts, the saturated magnetization decreases and the Curie temperature increases with increasing Si content. In this paper, the relation between the Curie temperature and the cell volume is investigated systematically by introducing the interstitial carbon atoms, which is an efficient method to control the cell volume and the Curie temperature. It is found that the relation between the Curie temperature and the cell volume is consistent with the Jaccarino-Walker model, in which only 5% or less 3d electrons are considered as the itinerant electrons and the others are regarded as the localized ones. With the polarized itinerant electrons used as a medium, the interaction between the 3d localized electrons is similar to Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida interaction, whose sign and magnitude oscillate periodically with distance. The number of the itinerant electrons of the  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  increases with the increase of Si content. The Curie temperature is dependent on both the cell volume and the number of itinerant electrons.

**Keywords:** magnetic properties, Curie temperature

**PACS:** 75.47.Np

**DOI:** 10.7498/aps.63.127501

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11204147, 51371185), the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. LY13A040002), the Ningbo Natural Science Foundation, China (Grant No. 2013A610130), and the Research Foundation from Ningbo University of Technology, China.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [jfzw2001@163.com](mailto:jfzw2001@163.com)