

# 过渡金属 Fe, Co, Ni 居里点附近 热电势的实验研究

徐绍言 陆博翹 郑亚茹 孙 雁

(辽宁师范大学物理与电子技术学院, 大连 116029)

(2005 年 7 月 31 日收到, 2005 年 11 月 10 日收到修改稿)

测量了纯金属 Fe, Co, Ni 的热电势发现, 在居里点附近热电势随温度的变化关系曲线均呈现先凹后凸的反常现象. 由曲线的转折处可确定三个居里温度, 即铁磁态居里点  $T_f$ , 居里点  $T_c$  和顺磁居里点  $\theta_p$ . 由曲线可见, 金属由铁磁态到顺磁态的相转变, 存在一定温度间隔的转变过程, 居里温度是这一过程的中间温度. 分析曲线表明, 温度在  $T_f$  与  $T_c$  范围有空穴参与导电, 说明磁性负载者是 d 带中的空穴. 对于温度在  $T_c$  与  $\theta_p$  范围可能存在短程有序进行了讨论.

关键词: Fe, Co, Ni, 热电势, 居里温度

PACC: 7410, 7215J, 7550C

## 1. 引 言

铁磁物质的基本特点是存在着自发磁化和居里温度, 因此, 测量居里温度, 研究自发磁化的物理机理备受人们关注. 过渡金属 Fe, Co, Ni 均有一个相变温度, 即居里温度  $T_c$ . 然而, 按照居里-外斯定律<sup>[1]</sup>, 由高温顺磁磁化率的倒数与温度的线性关系所确定的顺磁居里点  $\theta_p$ , 与由实验<sup>[2]</sup>测定的铁磁性出现的铁磁居里点  $T_f$  有明显的区别. 对于两个居里点的不同, 以及这些金属在居里点附近的比热反常<sup>[3]</sup>, 电阻反常<sup>[4]</sup>等现象, 目前还没有给出较满意的解释. 由于它们的磁性起源及交换作用机理最为复杂, 迄今仍不能认为已经研究清楚<sup>[5]</sup>.

本文测量了纯金属 Fe, Co, Ni 的热电势, 通过热电势随温度的变化关系, 研究居里点附近对磁性有贡献的载流子的输运特性, 磁相转变点的温度值及附近的变化规律, 探讨自发磁化的物理机理. 实验结果发现, 三种金属的热电势随温度的变化关系曲线, 均呈现先凹后凸的反常现象. 由曲线的转折处可确定三个居里温度, 其中两个温度值与已知的居里点  $T_c$  和顺磁居里点  $\theta_p$  基本一致, 另一温度  $T_f$  约在  $0.8-0.9 T_c$  处, 我们称为完全铁磁态居里点, 这一居里点的发现和顺磁居里点的直接测出, 对于探讨自发磁化的微观变化规律, 可能提供重要线索.

## 2. 实验装置

我们自制了适应高温下测量热电势的实验装置. 图 1 为样品测量示意图, 其中  $D$  为被测样品, 两端  $a$  和  $b$  由两根同等长度且材质均匀的导线(对 Fe 和 Ni 用铜导线, 对 Co 用钨丝), 用电容器放电技术焊接. 焊接时, 对焊接部位要清洁处理, 可避免由于导线带来的系统误差. 样品两端热电势, 采用分辨率为  $2 \times 10^{-7} V$  的 UJ51 低电阻电位差计  $A$  测量. 经过校准的两只铂铑-铂热电偶  $d$  和  $e$  与样品两端焊点  $a$  和  $b$  要有良好的热接触, 两端温度由数字电压表  $B$  和  $C$  来测量(测量精度为  $\pm 1K$ ). 加热装置采用自制双绕无感管式电炉, 炉内置入石英管, 样品置入石英管中, 实验在真空下 ( $10^{-4} Pa$ ) 进行. 为保持样品两端

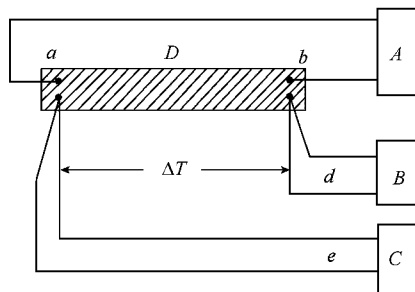


图 1 实验装置示意图( $D$  为被测样品,  $a$  和  $b$  为导线与样品接点,  $d$  和  $e$  为两只热电偶,  $A$  为电位差计,  $B$  和  $C$  为数字电压表)

在炉内有一定的温度差.样品在炉内位置的选择是很重要的.实验用的几种纯金属样品在表 1 中给出,为了分析对比,我们选几个不同尺寸的样品.

表 1 实验用样品

样品及编号	纯度/%	尺寸 $V/\text{mm}^3$
(a) 电解 Fe	99.99	$54.0 \times 4.0 \times 0.3$
(b) Fe	99.93	$63.5 \times 1.5 \times 1.0$
(c) $\text{Co}^{(1)}$	99.99	$39.2 \times 1.3 \times 0.2$
$\text{Co}^{(2)}$	99.99	$62.5 \times 1.4 \times 0.2$
(d) Ni	99.99	$21.7 \times 2.2 \times 1.8$
(e) Ni 丝	99.99	直径 1mm 长 140mm 绕成 长约 22mm 螺线型

### 3. 实验结果与讨论

图 2 为 Fe, Co, Ni 三种金属样品的热电势  $S$  随温度  $T$  的变化关系曲线.图中的编号与表 1 中的编号相同.由图可见,对于 Fe 和 Ni 升温和降温测量都得到较好的重复性,对于 Co,由于在高温下设备承受能力有限,只做了升温测量.在所测量的温区内热电势都是负值,说明其载流子是电子型的.令人惊奇的是,三种金属样品的曲线形状基本一致,均呈现先凹后凸的反常现象.重要的是,在无任何外界磁化状态下,这种反常说明了自发磁化过程的复杂性.

#### 3.1. 由曲线的转折处可确定三个居里温度

为了分析方便,我们把图 2 曲线中的三个温度转折点分别设为  $T_f$ ,  $T_C$  和  $\theta_p$ , 在图(a)中标出.由图可见,三种金属的热电势  $S$  的绝对值(下同),先是随温度升高而增加,当  $T > T_f$  热电势反而逐渐减小,并在  $T_f$  处出现一极大值.当  $T > T_C$  热电势随温度变化开始不明显,在接近  $\theta_p$  时稍有增加.当  $T > \theta_p$  热电势急剧增加(图 2 中(a)比较明显),在  $\theta_p$  处又出现一转折点.这三个转折处所对应的三个温度在表 2 中给出,其中  $T_C$  和  $\theta_p$  与文献 [6] 中的居里温度和顺磁居里温度值基本相同,图(a)中的电解 Fe 的  $\theta_p$  有些偏高.另一温度  $T_f$ , 我们称为完全铁磁态居里点或铁磁态居里点,以与居里点  $T_C$  相区别(后面将要讨论).实验表明,过渡金属 Fe, Co, Ni 存在三个居里温度,用热电势方法可以准确测出.

#### 3.2. 温度在 $T_f$ 与 $T_C$ 间,存在空穴参与导电

由图 2 可见,当  $T < T_C$  时,三种金属的热电势随温度的升高先是增加而后逐渐减少,在  $T_f$  处有一极值,从而形成一凹下的曲线.这一现象可考虑两种符号的载流子对热电势的贡献,当  $T < T_f$  时,热电势主要来自导带中电子的贡献,当  $T > T_f$  并向  $T_C$  靠近时,热电势的减少是由于出现了反向扩散电流,即空穴的出现抵消一部分电子.我们知道,按照巡游电子模型理论<sup>[7-9]</sup>,过渡金属 Fe, Co, Ni 的磁性负载者是 3d 带中的空穴,磁矩数目由空穴数决定的.而在 Fe, Co, Ni 的 d 能带中平均每个原子的磁矩分别是  $2.2\mu_B$ ,  $1.7\mu_B$  和  $0.6\mu_B$  (都不是玻尔磁子的整数倍).如果认为由于能带中正负自旋的电子间存在交换作用,使正负自旋的电子数目不相等是产生铁磁性的原因,那么,温度由  $T_f$  升至  $T_C$ , 由于热骚动破坏了电子间的交换作用,使正负自旋不相等的电子数减少,当不出现原子中未被抵消的自旋数目,自发磁化也消失.也就是说,热激发使 Fe, Co, Ni 中原子上的 2.2, 1.7 和 0.6 个空穴参与导电,并抵消一部分电子,所以热电势减小.这似乎表明,热运动能量的增量  $k(T_C - T_f) \text{ eV}$  大小与电子数目的减少(或空穴数目的增加)有关.为说明这种关系,我们将三种金属的饱和磁矩(以玻尔磁子为单位)和由实验测得的  $k(T_C - T_f) \text{ eV}$  在表 3 中列出,并以 Ni 的  $0.6\mu_B$  为一个单位,及对应的 Ni 的能量增量  $0.0043\text{ eV}$  为一个单位,分别与 Fe 和 Co 进行比较,其原子磁矩的比值约为 1:3.7:2.8,而热能增量的比值约为 1:3.8:2.7(取其中一组).巧合的是两者之间的比值非常接近.这说明原子磁矩的减少与热能  $k(T_C - T_f) \text{ eV}$  大小可比拟.也就是说激发 Fe, Co, Ni 中原子上的 2.2, 1.7 和 0.6 个空穴大约需要  $k(T_C - T_f) \text{ eV}$  能量就可以破坏两种自旋电子间交换作用,使自发磁化消失.由此可见,自发磁化强度大小是由能带的空穴数(即每个原子中有效玻尔磁子数)决定的.当温度升至  $T_C$  时,由于 d 带中的空穴几乎全部激发,两种自旋的电子数也趋于相等,自发磁化也随之消失.可见 d 电子既参与导电又提供磁性, d 电子是巡游电子.

实验表明  $T_f$  与  $T_C$  有如下关系(见表 2),对于 Fe,  $T_f \sim 0.8T_C$ , 对于 Co 和 Ni,  $T_f \sim 0.9T_C$ . 由于温度  $T < 0.8T_C$  时<sup>[10]</sup>, 饱和磁化和自发磁化强度在数值

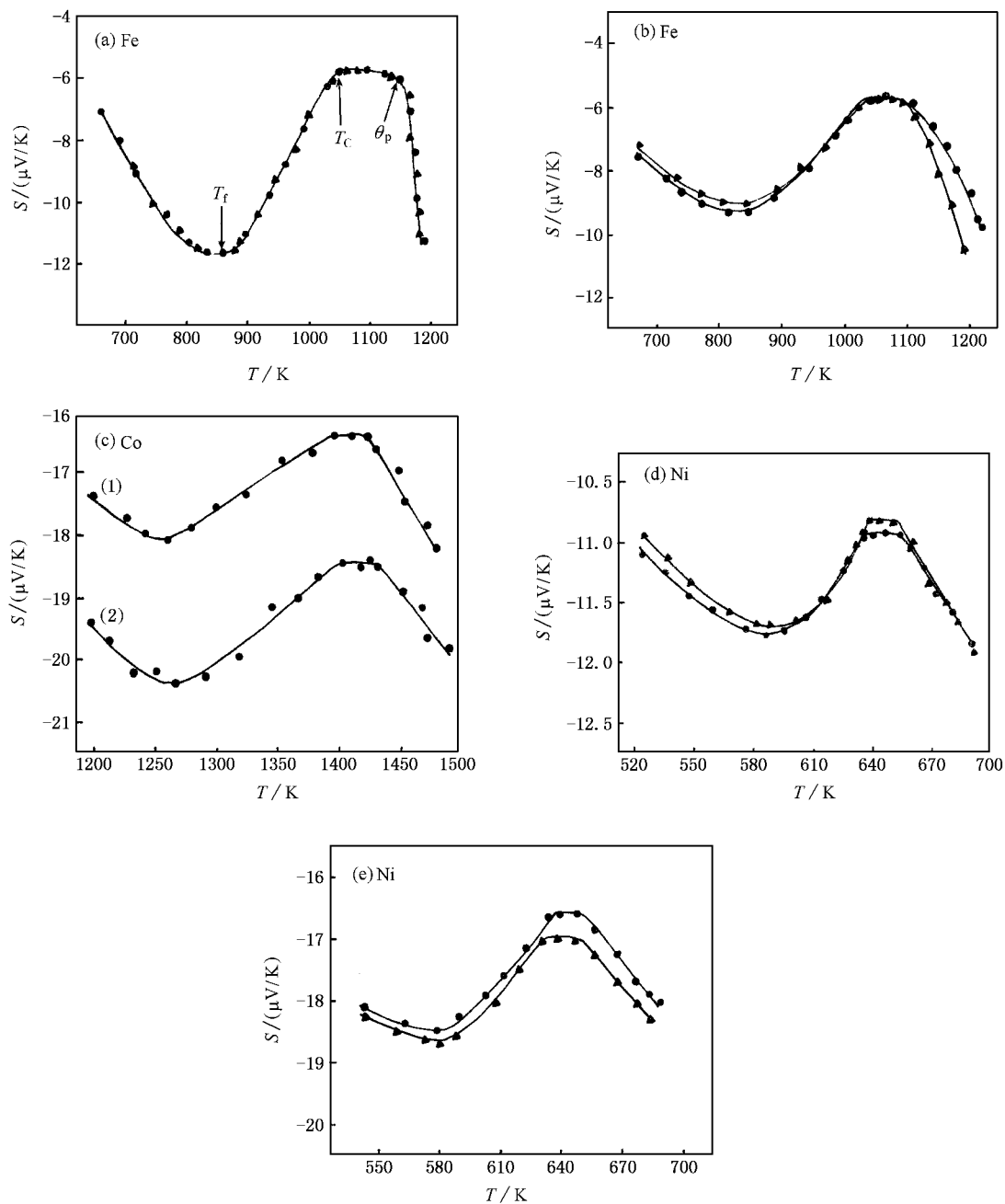


图2 Fe, Co, Ni 三种金属热电势与温度的关系 图中圆点为升温测量, 三角形为降温测量 (a) 为电解 Fe 曲线 (b) 为 Fe 的曲线 (c) 为 Co (1) 和 Co (2) 的曲线 (d) 为 Ni 条曲线 (e) 为 Ni 丝曲线

表2 测得的三个居里温度与文献比较

金属	居里温度 $T_C$ /K		顺磁居里温度 $\theta_p$ /K		铁磁态居里温度 $T_f$ /K	$k(\theta_p - T_C)$ eV (测量值)	$T_f$ 与 $T_C$ 关系
	测量值	文献 [6]	测量值	文献 [6]			
(a) Fe	1045	1043	1150	1101	855	0.0091	$0.8T_C$
(b) Fe	1040	1043	1105	1101	845	0.0056	$0.8T_C$
(c) Co <sup>(1)</sup>	1395	1403	1425	1428	1260	0.0026	$0.9T_C$
Co <sup>(2)</sup>	1400	1403	1430	1428	1260	0.0026	$0.9T_C$
(d) Ni	634	631	650	650	584	0.0014	$0.9T_C$
(e) Ni	630	631	648	650	580	0.0016	$0.9T_C$

上十分接近,因此,常把某一温度下测定的饱和磁化强度看成是该温度下的自发磁化强度.实验证明存在  $T_f$  这样一个温度值.可以肯定,当  $T < T_f$  时,三种金属处于完全自发磁化状态,即完全铁磁状态,而温度在  $T_f$  和  $T_c$  之间,由于 d 带中空穴开始激发,也就是说自发磁化强度开始减小(如图 3 中的曲线 5),此时金属则处于不完全铁磁态,即不完全自发磁化状态或过渡态.因此,称  $T_f$  为完全铁磁态居里点,或铁磁态居里点.

表 3 几种铁磁金属的原子磁矩与热能相比较

金属	原子磁矩( $\mu_B$ )	比值	$k(T_c - T_f)/eV$	比值
(d)Ni	0.6	1	0.0043	1
(a)Fe	2.2	3.7	0.0164	3.8
(b)Fe	2.2	3.7	0.0168	3.9
(c)Co <sup>(1)</sup>	1.7	2.8	0.0116	2.7
Co <sup>(2)</sup>	1.7	2.8	0.0121	2.8

### 3.3. 温度在 $T_c$ 与 $\theta_p$ 间,存在短程有序

按外斯分子场理论,  $T_c = \theta_p$ , 但实验结果表明  $T_c$  和  $\theta_p$  有明显的区别.当温度接近  $T_c$  时,磁化率的倒数与温度关系明显地与直线偏离而向上弯曲(如图 3 中的曲线 4).有人<sup>[11,12]</sup>曾用集体电子理论和短程有序理论解释两者的不同.当  $T > T_c$ ,长程有序消失,但由于交换作用,短程有序仍存在.由图 2 可见,温度由  $T_c$  到  $\theta_p$ ,热电势不随温度而变化或变化很小,表明两种自旋的电子在此温度范围不能跃迁或跃迁很少.当  $T > \theta_p$ ,增加的热能大于  $k(\theta_p - T_c)$  (eV) (在表 2 中给出),足以破坏两种自旋电子间的交换作用,即破坏短程有序,两种自旋的电子都可以跃迁,因此,热电势急剧增加.此时金属已转变为无序的顺磁性.这似乎表明,两种自旋电子间存在相互吸引,要拆散相互吸引需要能量.可见,两种自旋电子间的相互作用与能带结构的变化有关.

热电势在  $T_c$  附近的凹凸变化规律,可说明比热反常和电阻反常现象.如图 3 所示,温度在  $T_f$  和  $T_c$  之间,由于空穴参与了导电,两种符号的载流子对比热都有贡献,因此比热有突变,电阻率也增加很快.温度由  $T_c$  升至  $\theta_p$ ,热电势不随温度而变化或变

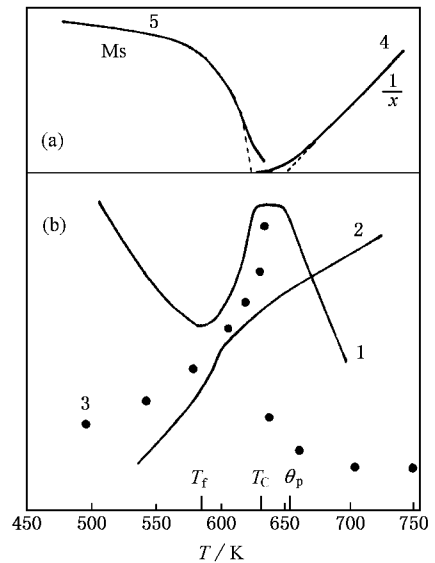


图 3 (a) 铁磁金属的磁化强度和磁化率倒数与温度的关系 (b) 镍的热电势、比热和电阻率与温度的关系(曲线 1 和 2 为表 2 中编号为 (d)Ni 的实验结果,圆点 3 是取自文献[13]中镍的电子比热的实验结果)

化很小,表明两种自旋电子系统存在吸热过程(反之降温为放热过程),因之比热略高于  $T_c$  会有尾巴现象.

## 4. 结 论

过渡金属 Fe, Co, Ni 由铁磁态到顺磁态的转变过程中,存在三个居里温度,即铁磁态居里点  $T_f$ , 居里点  $T_c$  和顺磁居里点  $\theta_p$ .这三个温度由实验可直接测出.温度在  $T_f$  和  $\theta_p$  之间为不完全铁磁态或过渡态,居里点  $T_c$  是这一转变过程的中间温度.实验表明,温度由  $T_f$  到  $T_c$  之间,热电势下降与 d 能带中的空穴参与导电有关,这说明 Fe, Co, Ni 的磁性负载者是 d 带中的空穴,磁矩数目是由空穴数决定的.温度由  $T_c$  到  $\theta_p$  之间,热电势不随温度而变化,是由于两种自旋电子间存在着相互作用,即短程有序还存在,因此两电子不能跃迁,这预示着电子能带间有某种微妙的变化.过渡金属 Fe, Co, Ni 在居里点附近热电势的反常现象,说明这些金属的能带结构和散射机构相当复杂.由于我们在讨论中没有考虑载流子的各种散射的影响,因此,对于热电势的反常现象还有待进一步地探讨.

- [ 1 ] Weiss P 1907 *J. Phys. Radium* . **6** 661
- [ 2 ] Shimizu M 1977 *Physica* . B **91** 14
- [ 3 ] Braun M 1968 *Z. Angew Phys.* **25** 365
- [ 4 ] Kierspe W ,Kohlhaas R , Gonska H 1967 *Z. Angew Phys.* **24** 28
- [ 5 ] Feng D 1998 *Physical Metallurgy* , Vol.4 ( Beijing : Science Press ) p423 [ in Chinese ] 冯 端 1998 金属物理学( 第四卷 )( 北京 : 科学出版社 )第 423 页 ]
- [ 6 ] Vonsovskii S V 1971 *Magnetism* ( John Wiley & Sons )p500
- [ 7 ] Stoner E C 1936 *Proc. Roy. Soc. A* **154** 656
- [ 8 ] Slater J C 1936 *Phys. Rev.* **49** 537
- [ 9 ] Mott N F 1935 *Proc. Phys. Soc.* **47** 571
- [ 10 ] Dai D S , Qian K M 1987 *Ferromagnetism* I( Beijing : Science Press ) p127 ( in Chinese ] 戴道生、钱昆明 1987 铁磁学 ,上册( 北京 : 科学出版社 )第 127 页 ]
- [ 11 ] Stoner E C 1958 *Proc. Leeds Phil. Lit. Soc.* **3** 457
- [ 12 ] Weiss R R 1948 *Phys. Rev.* **74** 1493
- [ 13 ] Shimizu M 1981 *Rep. Progr. Phys.* **44** 329

## Experimental study on thermopower of transition metals Fe ,Co and Ni in the vicinity of Curie temperatures

Xu Shao-Yan Lu Bo-Qiao Zheng Ya-Ru Sun Yan

( College of Physics and Electronic Technology Liaoning Normal University , Dalian 116029 , China )

( Received 31 July 2005 ; revised manuscript received 10 November 2005 )

### Abstract

Thermopower of pure metals of Fe ,Co and Ni were measured in the vicinity of Curie temperatures. The results show that the curves of thermopower against temperature behave very similarly , being concave first and convex subsequently. Consequently , three special points for each metal can be determined by the corresponding curve , namely the ferromagnetic Curie temperature  $T_f$  , Curie temperature  $T_C$  , and paramagnetic Curie temperature  $\theta_p$ . It is obvious that there is a definite transition interval of temperature between ferromagnetic state and paramagnetic state of the metal and the Curie temperature is only an intermediate value. A discussion is made which concludes that the holes in the d band contribute to the electrical conduction in the temperature interval between  $T_f$  and  $T_C$  , which implies that the magnetic carriers are the holes. It is also contemplated that there may exist short range order between  $T_C$  and  $\theta_p$ .

**Keywords** : Fe , Co , Ni , thermopower , Curie temperature

**PACC** : 7410 , 7215J , 7550C