

铜铁稀磁合金中铁磁杂质之间相互作用对低温热电势的影响*

张宇晟¹⁾ 李敬东²⁾ 刘梦宇²⁾ 杨斌¹⁾ 陈焕新¹⁾ 王惠龄^{1)†}

1)(华中科技大学, 能源与动力工程学院, 武汉 430074)

2)(华中科技大学, 电气与电子工程学院, 武汉 430074)

(2015年1月7日收到; 2015年3月25日收到修改稿)

本文提出在铜铁稀磁合金中高浓度铁磁杂质之间的相互作用对低温热电势的影响巨大, 基于耦合杂质理论, 得出了高浓度铜铁稀磁合金的热电势在4—100 K的温度范围内随温度变化的理论曲线. 理论曲线与铁杂质浓度为0.1%(at) Fe, 0.13%(at) Fe和0.15%(at) Fe原子百分比的铜铁合金热电势实验值符合, 为推动低温铜铁稀磁热电偶的应用提供了理论分析基础.

关键词: 稀磁铜铁合金热电偶, 磁性杂质, 康多效应(Kondo effect), 低温分度特性

PACS: 61.66.Dk, 05.70.-a, 63.20.kd, 06.20.fb

DOI: 10.7498/aps.64.156101

1 引言

在非磁性金属中溶入微量磁性金属原子后, 就形成了稀磁合金, 在铜铁稀磁合金中, 溶入铜的铁元素称为铁杂质. 1964年, 康多(Jun K)研究了低温下的金铁稀磁合金的热电势反常现象, 提出了低温下铁杂质对热电势有巨大贡献的理论解释, 奠定了稀磁金铁合金热电偶低温应用基础, 从此人们把稀磁合金的低温反常现象称为康多效应^[1]. 金铁合金因此成为低温下主要应用的热电偶, 但由于金铁合金为贵金属热电偶, 因此廉金属铜铁稀磁合金的研究与发展具有重要意义. 通过金铁稀磁合金热电偶与铜铁稀磁合金热电偶低温分度实验研究^[2], 两者在低温区热电势相当, 与金铁热电偶相比, 铜铁热电偶属于廉金属热电偶且机械强度比金铁热电偶高, 在实际应用中铜铁稀磁合金热电偶具有显著的应用前景.

康多在金铁稀磁合金研究中, 没有考虑铁杂质相互作用对热电势的影响, 但对于高浓度铜铁稀磁

合金研究中王惠龄等提出: 铜铁合金和金铁合金同属稀磁合金, 但是铜铁合金的铁杂质的浓度比金铁浓度高, 是高浓度稀磁合金, 在研究铜铁合金的低温热电势特性时必须同时考虑铁杂质对合金的影响和铁杂质之间相互作用对合金低温热电势的影响.^[3-7]

Andersen^[8]和李正中等^[9]用格林函数研究了稀磁合金杂质相互作用效应, 但是只在理论上定性地讨论了磁性杂质会对稀磁合金的低温热电势有影响, 没有相关的稀磁合金热电势的实验数据支持.

本文基于耦合杂质理论来研究铜铁稀磁合金的低温热电势, 结合铁杂质浓度为0.1%(at) Fe, 0.13%(at) Fe和0.15%(at) Fe原子百分比铁浓度的铜铁合金低温热电势的实验数据, 为了考核低温数据的可靠性, 其中对0.13%(at) Fe铁杂质浓度铜铁偶丝经过不均匀性实验台的测试, 所得结果铜铁偶丝的动态不均匀性与镍铬偶丝的动态不均匀性相当(小于2 $\mu\text{V}/\text{K}$), 实验数据可靠^[10]. 根据所得实验数据与理论分析对比, 提出高铁浓度的稀磁铜铁

* 国家自然科学基金(批准号: 51276070)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: whlclf@163.com

合金磁性杂质之间相互作用对其低温热电势的影响巨大.

2 系统的哈密顿量和格林函数

在 Andersen 模型的基础上再加上声子效应的作用, 系统的哈密顿量可以表示为如下形式^[11]:

$$H = H_0 + H_{s-d}^{\text{mix}} + H_p + H_{\text{ep}}, \quad (1)$$

其中

$$H_0 = \sum_{k,\sigma} n_{k\sigma} \varepsilon_k, \quad (2)$$

$$n_{k\sigma} = C_{k\sigma}^+ C_{k\sigma}, \quad (3)$$

H_0 是自由电子的未微扰能量, ε_k 是以费米面为零点的导带能量, $C_{k\sigma}^+$ 和 $C_{k\sigma}$ 是导带电子在布洛赫表象中的产生和湮没算符, 下标 k 为波矢, σ 为自旋态.

$$H_{s-d}^{\text{mix}} = \sum_{\sigma} n_{d\sigma} \varepsilon_{d\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{\sigma} n_{d\sigma} n_{d\bar{\sigma}} + \sum_{k,\sigma} V_{kd} (C_{k\sigma}^+ d_{\sigma} + d_{\sigma}^+ C_{k\sigma}), \quad (4)$$

$$n_{d\sigma} = d_{\sigma}^+ d_{\sigma}, \quad (5)$$

H_{s-d}^{mix} 是 s-d 作用的哈密顿量, 右边第一项表示在杂质中未微扰 d 态能量, 第二项表示 d 电子之间的关联作用项, 第三项表示 s-d 混合作用项. $\varepsilon_{d\sigma}$ 是 d 态为单占据时的能量, U 是 d 电子的关联能, 是形成磁矩的一个重要原因, d_{σ}^+ 和 d_{σ} 是自旋的 d 电子的产生和湮没算符, V_{kd} 是 s-d 交换作用强度.

$$H_p + H_{\text{ep}} = \sum_{\mathbf{q}} \hbar\omega_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{q},k,\sigma} (D_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}} C_{k+\mathbf{q}}^+ \sigma C_{k\sigma} + D_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}^+ C_{k-\mathbf{q}}^+ \sigma C_{k\sigma}), \quad (6)$$

$$D_{\mathbf{q}} \equiv -i \left(\frac{N\hbar}{2m\omega_{\mathbf{q}}} \right)^{1/2} V_{\mathbf{q}}(\mathbf{e}_{\mathbf{q}}\mathbf{q}), \quad (7)$$

m 为有效粒子的质量, N 为元胞数, 通常在金属中电子与声子互作用问题时, 往往采用集体坐标表示 H_{ep} , 则

$$V_{\mathbf{q}} = -\frac{4\pi e^2}{q^2}. \quad (8)$$

(6) 式中, 右边第一项是自由声子能量, 第二项表示电子声子互作用的哈密顿量. \hbar 为约化普朗克常量, $\omega_{\mathbf{q}}$ 是声子的频率, $a_{\mathbf{q}}^+$ 和 $a_{\mathbf{q}}$ 是声子的产生和湮没算符, $C_{k+\mathbf{q}}^+$ 是 k 电子吸收 q 声子变为 k+q 态上的电子

的产生算符, $C_{k-\mathbf{q}}^+$ 是 k 电子发射 q 声子变为 k-q 态上的电子的产生算符, $a_{\mathbf{q}}^+ C_{k-\mathbf{q}}^+ \sigma C_{k\sigma}$ 将代表湮没 k 电子和 k-q 空穴, 并产生 q 声子, 即常见的电子空穴对复合发射声子的过程, $a_{\mathbf{q}} C_{k+\mathbf{q}}^+ \sigma C_{k\sigma}$ 代表吸收声子后产生的电子空穴对, $\mathbf{e}_{\mathbf{q}}$ 是声子的极化向量. 得

$$H = \sum_{k,\sigma} n_{k\sigma} \varepsilon_k + \sum_{\sigma} n_{d\sigma} \varepsilon_{d\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{\sigma} n_{d\sigma} n_{d\bar{\sigma}} + \sum_{k,\sigma} V_{kd} (C_{k\sigma}^+ d_{\sigma} + d_{\sigma}^+ C_{k\sigma}) + \sum_{\mathbf{q}} \hbar\omega_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{q},k,\sigma} (D_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}} C_{k+\mathbf{q}}^+ \sigma C_{k\sigma} + D_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}^+ C_{k-\mathbf{q}}^+ \sigma C_{k\sigma}). \quad (9)$$

令:

$$\lambda = 2 \sum_{\mathbf{k}} \lambda_{\mathbf{k}}, \quad (10)$$

$$\lambda_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{q},\sigma} |D_{\mathbf{q}}|^2 \frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}} \langle n_{k\sigma} \rangle}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})^2 - (\hbar\omega_{\mathbf{q}})^2} \quad (11)$$

λ 是传导电子间声子交换而产生的电子间有效相互作用.

定义传导电子的双时推迟傅里叶变换 $\langle\langle C_{k\sigma} | C_{k\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega}$ 与 d 电子格林函数的傅里叶变换 $\langle\langle C_{\sigma} | C_{\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega}$ 以及其他类型的格林函数的傅里叶变换, 通过格林函数运动方程可得传导电子的双时推迟格林函数的傅里叶变换为

$$\langle\langle C_{k\sigma} | C_{k\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} = \frac{\delta_{kk'}}{\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \lambda} - \frac{V_{kd} V_{k'd}}{(\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \lambda)(\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}'} - \lambda)} \langle\langle C_{\sigma} | C_{\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega}, \quad (12)$$

等式右边第一项为自由粒子的格林函数, 第二项代表 s-d 混合作用的影响

$$\langle\langle C_{\sigma} | C_{\sigma}^+ \rangle\rangle_{\omega} = (\omega - \varepsilon_{d\sigma} - U \langle n_{d\bar{\sigma}} \rangle - \lambda + \text{Re}F(\omega) + i\Gamma)^{-1} \quad (13)$$

$$\text{Re}F(\omega) = \frac{1}{8} \pi^2 \mu^{-\frac{3}{2}} k^2 V_{kd}^2 \left(\frac{2}{\sqrt{\mu}(\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \lambda)} - \frac{\sqrt{\mu}}{2(\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \lambda)^2} \right) T^2, \quad (14)$$

$$\Gamma = \pi V_{kd}^2 \rho(0)(\omega - \lambda), \quad (15)$$

Γ 为虚束缚态半密度, 过渡族金属大约为 2—5 eV, μ 为化学势, k 为玻尔兹曼常数, $1.3806505 \times 10^{-23}$ J/K, $\rho(0)$ 为费米面附近的电子态密度, T 为温度.

3 不考虑铁磁杂质间相互作用时的热电势

电导率 σ 和单位温度的扩散热电势 S_d 可以表示为

$$\sigma = e^2 K_0, \quad (16)$$

$$S_d = (eTK_0)^{-1} K_1, \quad (17)$$

e 为一个电子的电荷量, K_0 和 K_1 为输运积分. 其中输运积分

$$\begin{aligned} K_n &= -\frac{1}{3\pi^2} \int \frac{\partial f}{\partial \omega} \omega^n V_k k^2 \tau(\omega) d\omega \\ &= -\frac{n_0}{m} \int \frac{\partial f}{\partial \omega} \omega^n \tau(\omega) d\omega, \end{aligned} \quad (18)$$

其中 $n_0 = (3\pi^2)^{-1} k_F^3$ 是传导电子密度, k_F 是电子在费米面上的波矢, τ 为弛豫时间, V_k 是传导电子的速率, 由于 $\partial f/\partial \omega$ 只在费米面附近很大, 所以没有考虑 $V_k k^2$ 对能量的依赖关系.

对 τ 进行高阶展开, 取到四阶项 ($J^3 V$), 并利用 $[1 - 2f(\omega)]$ 是 ω 的奇函数, $\partial f/\partial \omega$ 是 ω 的偶函数. 得到输运积分 K_0 和 K_1 .

$$\begin{aligned} V_k k^2 &= \frac{t}{m} k^3 \\ &= \frac{t}{m} (k_F^2 + (k^2 - k_F^2))^{\frac{3}{2}} \\ &\approx \frac{t}{m} k_F^3 \left(1 + \frac{3m\omega}{t^2 k_F^2}\right), \end{aligned} \quad (19)$$

其中,

$$\omega = \frac{(tk)^2 - (tk_F)^2}{2m}, \quad (20)$$

则

$$\begin{aligned} K_0 &= \frac{tk_F^3}{3m\pi^2} \left(\int \left(-\frac{\partial f}{\partial \omega}\right) \tau(\omega) d\omega \right. \\ &\quad \left. + \frac{3}{2\mu} \int \left(-\frac{\partial f}{\partial \omega}\right) \omega \tau(\omega) d\omega \right), \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{tk_F^3}{3m\pi^2} \left(\int \left(-\frac{\partial f}{\partial \omega}\right) \omega \tau(\omega) d\omega \right. \\ &\quad \left. + \frac{3}{2\mu} \int \left(-\frac{\partial f}{\partial \omega}\right) \omega^2 \tau(\omega) d\omega \right). \end{aligned} \quad (22)$$

在磁杂质之间不相互作用的情况下, 引入参量 J, V 化简为

$$S_d = -\frac{k}{e} \frac{8\pi^2 J^3 V \rho^2(0) S(S+1)}{V^2 + J^2 S(S+1)}, \quad (23)$$

其中: J 为 s-d 交换积分, V 为作用势能, S 为有效自旋, 式中的分母为最低阶伯恩近似项. 在低磁性浓度时, 参量 $J, V, \rho(0)$ 均与磁杂质浓度无关. 由此可见, 在单杂质情况下, 即低磁性浓度的情况下, S_d 与磁杂质无关.

4 考虑铁磁杂质间相互作用时的热电势

铁原子浓度大于 0.1% 时, 铜铁合金内存在局域磁矩. 当磁性浓度越来越高, 合金内作用不再是杂质和基金属的作用, 磁性杂质在浓度变高的情况下自身也会有相互作用, 使得参量 $J, \rho(0)$ 等在杂质浓度较高时剧烈变化, 导致在高浓度下这些参量对热电势有着很大影响. 并且在浓度变高到一定程度后, 声子作用也会对低温热电势产生较大影响, 本文简化声子作用的影响, 引入系数 n , 得

$$S_d = n \left(-\frac{k}{e} \frac{8\pi^2 J^3 V \rho^2(0) \sigma(\sigma+1)}{V^2 + J^2 \sigma(\sigma+1)} \right). \quad (24)$$

参量 $J, \rho(0)$ 均与磁杂质的浓度有关, 在杂质浓度较高时, 这些参量对热电势起着很大影响. 在费米面附近的电子态密度 $\rho(0)$ 随杂质浓度变化十分明显, 它随杂质浓度的增加而减少. 较高浓度的稀磁合金使得传导电子的平均自由程缩短, 随杂质浓度的增加, 传导电子和 d 电子的结合更强, 使得 J 随杂质浓度的增大而增大. 稀磁合金中可以认为 V 几乎与磁杂质浓度无关.

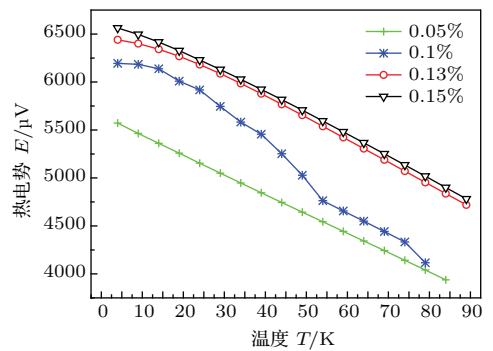


图1 不同铁浓度含量铜铁热电偶的热电势 [12,13]
Fig. 1. Copper-iron thermocouple thermoelectric power of different concentrations of iron.

图1和图2为不同成分的铜铁热电偶的热电势和灵敏度曲线. 其中, 0.05%(at) Fe 铁原子浓度热电偶数据来自中国计量科学研究所的实验数据, 0.1%(at) Fe 铁原子浓度热电偶来自一机部重庆仪

表材料研究所, 0.13%(at) Fe铁原子浓度热电偶来自华中科技大学和中国计量科学研究所的实验数据, 0.15%(at) Fe铁原子浓度热电偶数据来自兰州物理所实验数据. 从图1中可知, 四种不同含铁量的铜铁合金性能稍有不同, 铜铁热电偶的热电势随着铁含量的增大而增大, 含铁量为0.15%(at) Fe铁原子浓度热电势为高.

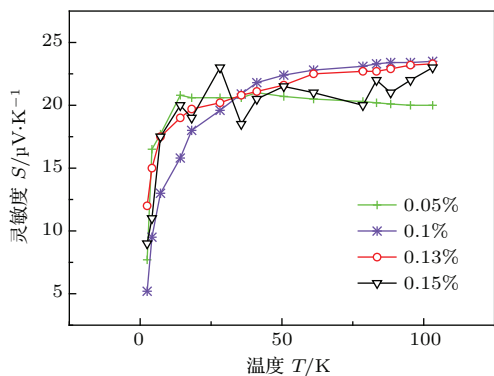


图2 不同铁浓度含量铜铁热电偶的灵敏度
Fig. 2. Copper-iron thermocouple differential thermoelectric power of different concentrations of iron.

从图2可知, 含铁量为0.13%(at) Fe的热电偶热电势灵敏度变化较稳定, 曲线平滑. 而低含铁量热电偶如0.05%(at) Fe和0.1%(at) Fe在4.2—40 K温区范围内虽然热电势灵敏度高, 但是不稳定, 规律性较差.

比较含铁量为0.13%(at) Fe和0.15%(at) Fe的热电偶灵敏度, 0.15%(at) Fe铁浓度的铜铁热电偶在4.2—35 K温区的灵敏度大于0.13%(at) Fe铁浓度的铜铁热电偶, 而在35 K温度以上0.13%(at) Fe铁浓度的铜铁热电偶的热电势灵敏度要略大于铁浓度为0.15%(at) Fe铁浓度的铜铁热电偶, 最后两者的热电势灵敏度接近. 铁原子百分比浓度为0.13%和0.15%的铜铁热电偶热电势灵敏度都在30 K附近剧烈变化后逐渐平缓, 并稳定在24 μV/K附近.

选取铁含量原子百分比为0.1%, 0.13%和0.15%的铜铁偶丝. 用matlab模拟计算得到的只存在杂质作用和同时存在杂质作用和杂质之间相互作用的4.2—100 K的热电势见下图3、图4和图5.

以上三图表明, 在高浓度的铜铁稀磁合金中, 只考虑杂质作用的影响的情况下, 与实验值差距较大, 不能真实地反映稀磁合金中热电势的变化规

律, 在加入了磁性杂质相互作用后, 理论与实验值符合.

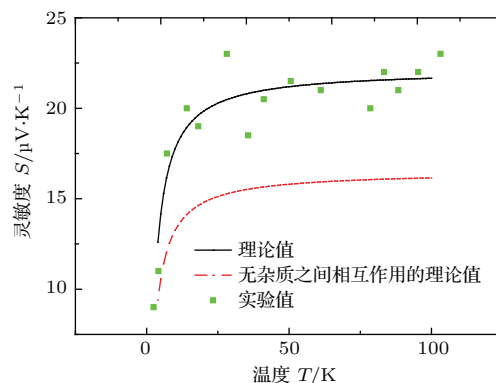


图3 0.1%(at) Fe原子百分比的铜铁热电偶热电势模拟值与实验值

Fig. 3. Theoretical value and experimental value of copper-iron thermocouple of 0.1%.

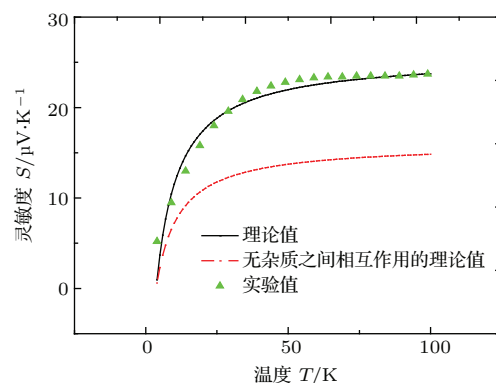


图4 0.13%(at) Fe原子百分比的铜铁热电偶热电势模拟值与实验值

Fig. 4. Theoretical value and experimental value of copper-iron thermocouple of 0.13%.

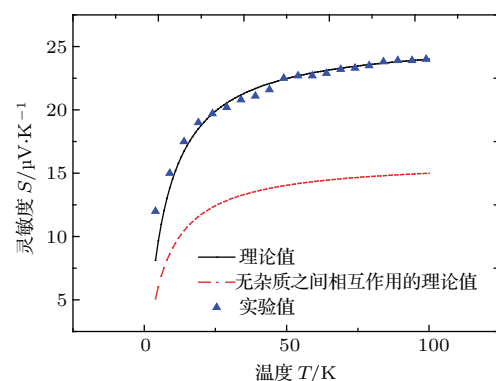


图5 0.15%(at) Fe原子百分比的铜铁热电偶热电势模拟值与实验值

Fig. 5. Theoretical value and experimental value of copper-iron thermocouple of 0.15%.

从图6中可以看出, 总的来说理论值和实验值比较符合. 从4.2—100 K, 误差逐渐减小, 理论值保持和实验值一样的趋势和变化规律.

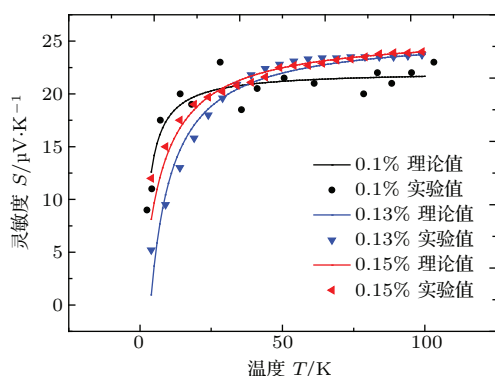


图6 考虑磁性杂质相互作用的模拟值和实验值的比较
Fig. 6. Theoretical value and experimental value of copper-iron thermocouple.

5 误差分析

如图7所示, 上下两条虚线为偏差10%的曲线. 理论曲线随着热电势的不断增大, 误差在逐渐减小, 热电势在20 $\mu\text{V}/\text{K}$ 左右时模拟值和实验值符合且, 模拟值的大部分点都在实验值 $\pm 10\%$ 以内. 图中4 K附近有1点偏差大于10%, 在计算过程中是把声子作用的影响近似为一个系数, 考虑改进的方法是将声子作用系数由定值换成随温度和铁浓度增大而增大的函数.

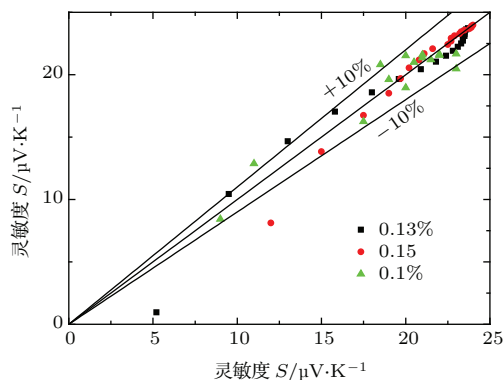


图7 误差分析
Fig. 7. Error analysis.

6 结论

本文提出在高浓度铁含量的情况下, 铜铁稀磁合金铁杂质之间的相互作用对低温热电势有很大

影响, 经实验结果验证与理论分析符合.

应用磁性杂质理论, 对高浓度铜铁稀磁合金的低温热电势进行了研究, 给出了热电势的理论公式. 所得到理论公式与铜铁稀磁合金铁浓度含量为0.1%, 0.13%, 0.15%原子百分比的铜铁热电偶符合, 能够正确反映高浓度铁磁杂质的稀磁铜铁合金的低温热电势的变化规律. 引入声子效应对高浓度铜铁热电偶热电势的影响, 对各物理量的取值合理, 符合实际高浓度磁性杂质低温铜铁热电极的性质, 为稀磁铜铁合金低温热电偶的应用提供了理论分析基础.

参考文献

- [1] Jun K 1965 *Progress of Theoretical Physics* **34** 372
- [2] Wang H L, Gao H C 1990 *Physica B* **165** 41
- [3] Wang H L, Liu N, Chen L Q, Gao H C, Wu H L 1985 *Acta Physica Temperature Humilis Sinica* **7** 72 (in Chinese) [王惠龄, 刘宁, 陈立青, 高鸿春, 武荷莲 1985 低温物理 **7** 72]
- [4] Ma X C, CHEN Z Y 1991 *Chinese Journal of Low Temperature Physics* **13** 363 (in Chinese) [马信昌, 陈宗蕴 1991 低温物理学报 **13** 363]
- [5] Rubin L G 1997 *Cryogenics* **37** 341
- [6] Wang H L, Rao R S, Wang J *Journal of Physics: Conference Series Buenos Aires, Argentina, August, 2014* p1742
- [7] Wang H L, Huang L B, Liu M Y 2014 *Chinese Society of Engineering Thermophysics Academic Conference Xi'an, China, November, 2014* p4
- [8] Anderson P W 1961 *Physical Review* **124** 41
- [9] Li Z Z, Hu X X, Wang J C 1985 *Acta Phys. Sin.* **34** 145 (in Chinese) [李正中, 胡筱欣, 王金才 1985 物理学报 **34** 145]
- [10] Wang H L, Zhu X B, Jiang Z H, Wang H 1996 *Czechoslovak Journal of Physics* **46** 2533
- [11] Chen L 2001 *Chinese Journal of Low Temperature Physics* **23** 48 (in Chinese) [陈丽 2001 低温物理学报 **23** 48]
- [12] Zhang S W, Ouyang M, Wang Z H 1979 *Journal of Instrument Materials* **3** 25 (in Chinese) [张书, 文欧阳明, 王振华 1979 仪表材料 **3** 25]
- [13] Gao H C 1982 *Journal of Instrument Materials* **13** 36 (in Chinese) [高鸿春 1982 仪表材料 **13** 36]

Influence of iron impurity interaction in copper-iron dilute magnetic alloy at low temperatures*

Zhang Yu-Sheng¹⁾ Li Jing-Dong²⁾ Liu Meng-Yu²⁾ Yang Bin¹⁾
Chen Huan-Xin¹⁾ Wang Hui-Ling^{1)†}

1) (Huazhong University of Science and Technology, School of Energy and Power Engineering, Wuhan 430074, china)

2) (Huazhong University of Science and Technology, School of Electrical and Electronic Engineering, Wuhan 430074, china)

(Received 7 January 2015; revised manuscript received 25 March 2015)

Abstract

In the paper the coupling impurities theory is used, and both s-d interaction effect and phonon effect in dilute magnetic alloys are discussed. The Green's function is used to analyse the Hamiltonian of the system. In copper-iron dilute magnetic alloy the magnetic impurities interaction has a huge impact on thermoelectric power in the condition of high concentration of iron. Theoretic value of thermoelectric power of dilute magnetic copper-iron alloy with high concentration of iron changing with temperature is given. We have chosen three typical copper-iron dilute magnetic alloys and calculated the thermoelectric power under the effect of impurities and the effect of impurities interaction. Their atomic percentage concentrations are 0.1%, 0.13% and 0.15% respectively. Theoretical value of the thermoelectric power under the effect of impurities interaction in copper-iron alloy complies with experimental value. This paper provides the basic theoretical analysis for promoting the application of low-temperature copper-iron dilute magnetic thermocouple.

Keywords: dilute magnetic copper-iron thermocouple, magnetic impurity, Kondo effect, calibration at low temperature

PACS: 61.66.Dk, 05.70.-a, 63.20.kd, 06.20.fb

DOI: [10.7498/aps.64.156101](https://doi.org/10.7498/aps.64.156101)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51276070).

† Corresponding author. E-mail: whlclf@163.com