

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2018.03.018

非简谐振动对 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ 合金热力学性质的影响^①

明庭尧¹, 申凤娟², 唐海艳¹

1. 重庆大学 城市科技学院, 重庆 永川 402167; 2. 重庆文理学院 电子电气工程学院, 重庆 永川 402160

摘要: 建立 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ 合金的物理模型, 应用热力学和固体物理理论, 得到系统的吉布斯函数和自由能以及德拜温度、弹性模量、热容量随温度变化的解析式, 探讨了非简谐效应以及杂质浓度对 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ 合金热力学性质的影响. 结果表明: ① 合金 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ 的德拜温度和弹性模量均随温度升高而减小, 但变化非常缓慢, 而定压热容量随温度升高而非线性地增大, 其中温度较低时, 近似遵从 T^3 次方定律; ② $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ 的德拜温度、弹性模量、定压热容量以及非简谐项对热容量的影响均随含钴杂质浓度的增加而增大; ③ 若不考虑原子的非简谐振动, 则合金的德拜温度和弹性模量为常量. 在考虑到原子非简谐效应项后, 则随温度变化而变化. 温度愈高, 杂质浓度和非简谐振动对合金热力学性质的影响愈显著.

关键词: $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ 合金; 非简谐效应; 德拜温度; 弹性模量; 热容量

中图分类号: O482.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-9868(2018)03-0121-06

近年来, 以 Co, Fe 以及 FeCo 为主体的铁磁性薄膜的微波电磁特性研究^[1-2] 受到很大关注, BEILLE J 等人在文献[3]中提出将 Co 原子掺杂进窄带半导体 FeSi 中, 可以实现 Co, Fe 替换, 并且发现 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ 化合物在 $x=0.02$ 时会出现金属-绝缘体转变. 目前对 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ 合金的研究, 主要是在磁性等方面^[4-7], 而对其热力学性质研究较少. 文献[8]利用德拜模型, 计算了强关联的二元合金 FeSi 的热学性质; 文献[9]计算了二元合金 FeSi 和 CoSi 的弹性模量, 但均未对掺杂 Co 的三元合金 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ 的热力学性质进行探讨; 文献[10]通过自洽热力学模型, 对 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ 的热学性质进行了研究, 发现在只考虑简谐近似下, 其结果与实验值有一定差距, 且不能描述弹性模量、热容量等这些重要参数的变化规律, 并揭示出非简谐效应的重要性. 为此, 本研究将考虑非简谐效应, 应用热力学和固体物理理论, 对 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ 合金热力学性质进行探讨.

1 物理模型

本文研究的合金是由 n 摩尔的二元合金 FeSi 中, 掺有 Co 后, Co 原子部分替代合金中的 Fe 原子, 设掺杂原子浓度为 x , 则 Fe 原子浓度为 $1-x$, 合金摩尔体积为 v , 处于温度为 T 、压强为 p 的环境中, 在平衡位置附近原子相互作用势为

① 收稿日期: 2016-12-24
基金项目: 重庆市基础与前沿研究计划项目(cstc2015jcyjA40054).
作者简介: 明庭尧(1982-), 男, 湖北黄石人, 讲师, 主要从事理论物理的研究.

$$\varphi(\delta) = \varphi_0 + \frac{1}{2}\epsilon_0\delta^2 + \epsilon_1\delta^3 + \epsilon_2\delta^4 + \dots \quad (1)$$

式中: r_0 为 Fe 与 Si 原子的平衡距离; 振动距离 $r = r_0 + \delta$; $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2$ 分别称为简谐系数和第一、第二非简谐系数. 文献[11] 给出 FeSi 原子相互作用势为

$$\varphi(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left[Z_{m_1}(Z_{m_2} + Z_{e_2})\text{erfc}(\alpha_1 r) - Z_{m_2}(Z_{m_1} + Z_{e_1})\text{erfc}(\alpha_2 r) - Z_{m_1}Z_{m_2}\text{erfc}\left(\frac{\alpha_1\alpha_2 r}{\sqrt{\alpha_1^2 + \alpha_2^2}}\right) \right] \quad (2)$$

式中: $Z_{m_1}, Z_{m_2}, Z_{e_1}, Z_{e_2}, \alpha_1, \alpha_2$ 分别是关于 Fe 和 Si 的参数.

2 德拜温度

文献[10] 给出德拜温度与弹性模量 B 、合金的平均摩尔质量 μ' 的关系为

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} (6\pi^2 n N_0)^{1/3} \sqrt{\frac{3}{n\mu'}} \eta^{1/2} v^{1/6} B \quad (3)$$

式中: $\hbar, k_B, n, N_0$ 分别为普朗克常数、玻尔兹曼常数、摩尔数和阿伏加德罗常数; η 是与泊松系数相关的量.

按照固体理论, 采用德拜模型, 有一个最大振动频率 ω_D (德拜频率), 简谐近似下 ω_D 为常数, 它与 ϵ_0 的关系为 $\omega_{D0} = (\epsilon_0/\overline{M})^{1/2}$ ($\overline{M}$ 为合金的平均原子量), 非简谐振动下为^[12]:

$$\omega_D(T) = \omega_{D0} \left[1 + \left(\frac{15\epsilon_1^2}{2\epsilon_0^3} - \frac{2\epsilon_2}{\epsilon_0^2} \right) k_B T \right] \quad (4)$$

德拜温度与德拜频率 ω_D 的关系为

$$\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$$

简谐近似下为常数

$$\theta_{D0} = \frac{\hbar\omega_{D0}}{k_B}$$

非简谐情况下为

$$\theta_D(T) = \theta_{D0} \left[1 + \left(\frac{15\epsilon_1^2}{2\epsilon_0^3} - \frac{2\epsilon_2}{\epsilon_0^2} \right) k_B T \right] \quad (5)$$

利用公式

$$\omega_D = \overline{C} \left[6\pi^2 \left(\frac{N_0}{v} \right) \right]^{1/3}$$

可得德拜温度随摩尔体积 v 的变化率为:

$$\left(\frac{\partial \theta_D}{\partial v} \right)_{T,p} = -\frac{1}{3v} \theta_D \quad \left(\frac{\partial^2 \theta_D}{\partial v^2} \right)_{T,p} = \frac{4}{9v^2} \theta_D \quad (6)$$

3 合金的吉布斯函数和自由能

合金的吉布斯函数为原子相互作用能 U_0 与晶格振动贡献 G_{ph} 之和:

$$G = U_0 + G_{ph}$$

文献[10] 给出 G_{ph} 为

$$G_{ph} = \frac{9}{8}nR\theta_D + 3nRT \left[\ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - \frac{1}{3}D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \quad (7)$$

式中的 $R = N_0 k_B$ 为气体普适常数, $D\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$ 是德拜函数, 表示为

$$D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) = 3\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (8)$$

简谐近似下,

$$\theta_D = \theta_{D0}$$

考虑到原子非简谐振动后,

$$\theta_D = \theta_D(T)$$

利用 G 与自由能 F 的关系式

$$G = F + pv$$

得到合金的自由能 F 当简谐近似时, 为

$$F^0 = U_0 + G_{ph}^0 - pv \quad (9)$$

考虑到原子非简谐振动后, 合金的自由能为

$$F = U_0 + G_{ph}(T) - pv \quad (10)$$

4 合金的弹性模量和热容量

利用公式 $B(T) = v \left(\frac{\partial^2 F}{\partial v^2} \right)_T$, 由(10)式得简谐近似的弹性模量等于 $T = 0$ K 时的弹性模量 B_0 . 非简谐效应下则为

$$B(T) = B_0 + \frac{3nR}{v} \left\{ \frac{3}{8}v^2 \left(\frac{\partial^2 \theta_D}{\partial v^2} \right)_{T,p} - \frac{T}{\theta_D} \left(\frac{\partial^2 \theta_D}{\partial v^2} \right)_{T,p} \left(\frac{C_v(z)}{3R} - D(z) \right) \right\} \quad (11)$$

将摩尔定容热容量 $C_v = 3RD\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$ 和(6)式代入(11)式, 得到

$$B(T) = B_0 + \frac{R}{2v} \theta_D(T) \quad (12)$$

利用定压热容量 C_p 与 G 的关系式

$$C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p$$

由(7),(8)式得到简谐近似为

$$C_p^0(T) = 3nRD\left(\frac{\theta_{D0}}{T}\right) \quad (13)$$

考虑到非简谐效应后, 定压热容量为

$$C_p(T) = 3nRD\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \quad (14)$$

由(13)和(14)式, 得到非简谐项对定压热容量的贡献 $\Delta C_p(T) = C_p(T) - C_p^0(T)$ 为

$$\Delta C_p(T) = 3nRD\left(\frac{\theta_{D0}}{T}\right) \left\{ -\frac{2T}{\theta_D} \left(\frac{\partial \theta_D}{\partial T} \right)_p + \left[\frac{T}{\theta_D} \left(\frac{\partial \theta_D}{\partial T} \right)_p \right]^2 \right\} \quad (15)$$

5 非简谐振动对 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ 合金热力学性质的影响

文献[10]给出了 Fe, Co, Si 的摩尔质量, 容易求出杂质浓度分别为 $x=0.1, 0.3, 0.5$ 时的平均摩尔质量, 再由原子间距可得不同杂质浓度下的摩尔体积. 文献[5]给出对 Fe, $Z_{m_1}=1.589\ 3$, $Z_{e1}=0.226\ 0$, $\alpha_1=0.634\ 215$; 对 Si, $Z_{m_2}=1.331\ 4$, $Z_{e2}=0.178\ 13$, $\alpha_2=0.521\ 485$. 由 $d\varphi/dr=0$ 求得平衡位置两原子间距离 $r_0=0.257\ 6\ \text{nm}$, 进而求得简谐系数 ϵ_0 、第一、二非简谐系数为 ϵ_1 和 ϵ_2 , 再由 $\omega_{D0}^2 = \epsilon_0/\overline{M}$, $\hbar\omega_{D0} = k_B\theta_{D0}$, 求得 ω_{D0} 以及 $T=0\ \text{K}$ 时的德拜温度 θ_{D0} , 利用(5)式以及上述的结果, 可得不同杂质浓度 x 下, 不同温度时合金的德拜温度, 由此可作出合金的德拜温度随温度的变化曲线(图 1), 图 1 中的实线是同时考虑到第一、二非简谐项的结果, 虚线是简谐近似的结果, 由此看出: ① 合金的德拜温度随温度的升高而降低, 但变化非常缓慢. 温度由 $0\ \text{K}$ 升高到 $1\ 600\ \text{K}$ 时, 德拜温度只降低了 $3.3\sim 4.5\ \text{K}$; ② 德拜温度随温度的升高而降低的程度, 随着杂质浓度 x 的增大而增大; ③ 本文给出在温度 $300\ \text{K}$ 时德拜温度的值与文献[10]的结果接近.

将得出的 θ_D 等值代入(3)式求得 $T=0\ \text{K}$ 时的弹性模量 B_0 , 将 B_0 和不同温度下的 θ_D 值代入(12)式, 可求得不同温度 T 时合金的弹性模量, 由此作出弹性模量随温度的变化曲线见(图 2), 图 2 中的实线是同时考虑到第一、二非简谐项的结果, 虚线是简谐近似的结果. 由图 2 看出: ① 合金的弹性模量随温度的升高而减小, 但变化非常缓慢, 温度由 $300\ \text{K}$ 升高到 $1\ 600\ \text{K}$ 时, 只降低了 $1.3\times 10^{-3}\sim 2.2\times 10^{-3}\ \text{GPa}$; ② 弹性模量随温度的升高而降低的程度, 随着杂质浓度 x 的增大而增大; ③ 本文给出在温度 $300\ \text{K}$ 时弹性模量的值与文献[10]的结果接近.

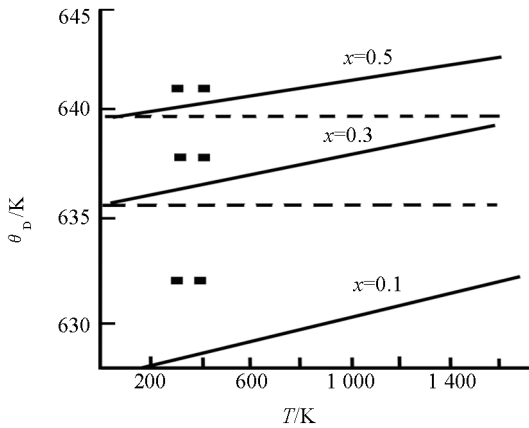


图 1 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ 掺钴合金的德拜温度随温度的变化

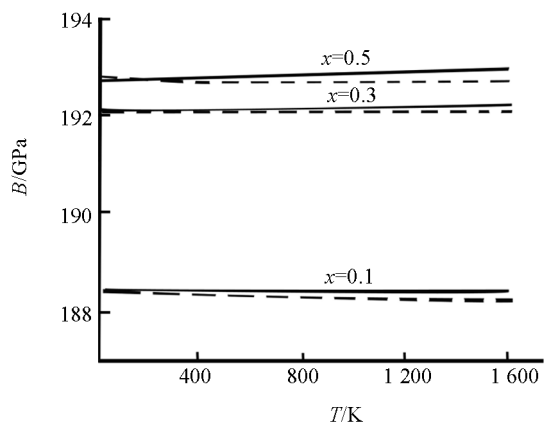


图 2 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ 掺钴合金的弹性模量随温度的变化

取 1 摩尔体积作计算, 将 $R=8.31\ \text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 代入(13)式得到简谐近似下不同温度时合金的定压热容量, 并由此作出曲线(图 3), 可看出: ① 温度较低时(低于 $380\ \text{K}$), 定压热容量随温度升高而很快增大, 而当温度高于 $800\ \text{K}$ 时, 定压热容量随温度升高而缓慢变化, 逐渐趋于常量; ② 在相同温度情况下, 定压热容量随着杂质浓度的增大而增大, 且温度愈高, 杂质浓度的影响愈显著.

为反映非简谐效应的影响, 将上述结果代入(15)式, 得到非简谐项对合金定压热容的贡献量 ΔC_p 随温度 T 的关系曲线(图 4), 可看出: ① 温度较低时(低于 $700\ \text{K}$), 非简谐项贡献量 ΔC_p 随温度升高而缓慢增大, 而当温度高于 $700\ \text{K}$ 时, 则随温度升高而迅速增大; ② 在相同温度情况下, ΔC_p 随着杂质浓度的增大而增大, 且温度愈高, 杂质浓度和非简谐效应的影响愈显著.

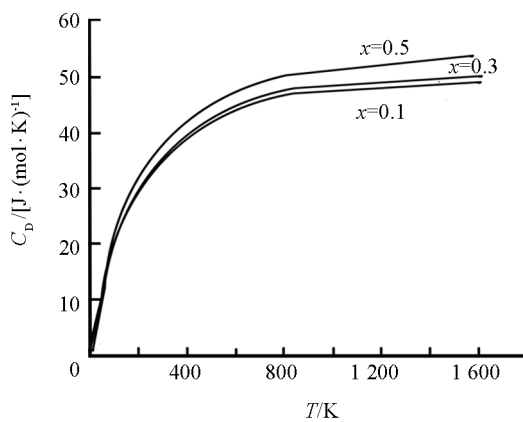


图 3 简谐近似下 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ 的定压热容量随温度的变化

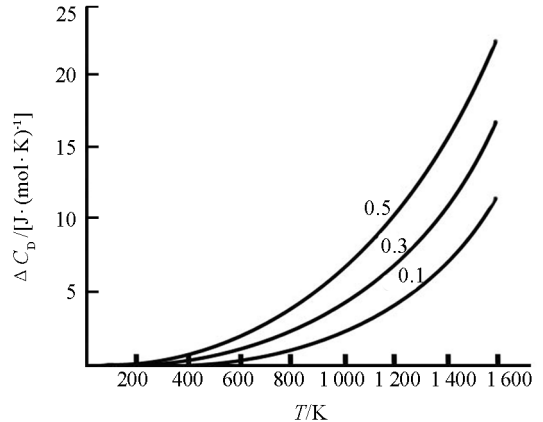


图 4 非简谐项对定压热容量的贡献随温度的变化

6 结 论

- 1) $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ 合金的德拜温度、弹性模量、热容量均随温度变化, 其变化规律与掺钴杂质的浓度等有关, 由(5)、(12)、(14)式表示;
- 2) $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ 的德拜温度和弹性模量均随温度升高而减小, 但变化非常缓慢, 每升高 1 K, 德拜温度仅降低 0.3%, 弹性模量仅降低 0.001%; 而定压热容量随温度升高而非线性地增大, 其中, 温度较低时, 近似遵从 T^3 次方定律; 温度较高时, 热容量不趋于常量, 而是随温度升高而缓慢增大;
- 3) 德拜温度和弹性模量随温度升高的降低程度以及非简谐项对热容量的影响大小均随含钴杂质浓度的增加而加大;
- 4) 若不考虑原子的非简谐效应, 则 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ 掺钴合金的德拜温度、弹性模量为常量, 考虑到原子非简谐振动项后, 则随温度变化而变化, 温度愈高, 杂质浓度和非简谐效应的影响愈显著.

参考文献:

[1] IKEDA K, KOBAYASHI K, FUJIMOTO M. Multilayer Nanogranular Magnetic Thin Films for GHz Applications [J]. Journal of Applied Physics, 2002, 92(9): 5395—5400.

[2] DAS J, KALARICKAL S S, KIM K S, et al. Fundamental Magnetic Properties and Structural Implications for Nanocrystalline Fe-Ti-N Thin Films [J]. Physical Review B Condensed Matter, 2007, 75(9): 094435—1—094435—11.

[3] BEILLE J, VOIRON J, ROTH M. Long Period Helimagnetism in the Cubic B20 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}$ and $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ Alloys [J]. Solid State Communications, 1983, 47(47): 399—402.

[4] MENZEL D, FINKE M, DOING T, et al. Magnetic Properties Under Pressure and Raman Investigations of FeCo_xSi single crystals [J]. Physica B, 2006, 378—380: 718—719.

[5] GUEVARA J, VILDOSOLA V, MILANO J, et al. Half-Metallic Character and Electronic Properties of Inverse Magnetoresistant $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ Alloys [J]. Phys Rev B, 2004, 69(18): 1324—1332.

[6] HE W, HU B, ZHAN Q F, et al. Probing Nonlinear Magnetization Dynamics in Fe/MgO(001) Film by All Optical Pump-Probe Technique [J]. Applied Physics Letters, 2014, 104(104): 142405—1—142405—4.

[7] 杜 音, 王文洪, 张小明, 等. 铁基 Heusler 合金 $\text{Fe}_2\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Si}$ 的结构、磁性和输运性质的研究 [J]. 物理学报, 2012, 61(14): 147304—1—147304—9.

[8] POVZNER A A, FILANOVICH A N. Phonon Anharmonicity of Iron Monosilicide [J]. Physica B Condensed Matter,

- 2015, 456: 371—374.
- [9] PETROVA A E, KRASNORUSSKY V N, SHIKOV A A, et al. Elastic, Thermodynamic, and Electronic Properties of MnSi, FeSi, and CoSi [J]. Phys Rev B, 2010, 82(15): 2635—2645.
- [10] POVZNER A A, NOGOVITSYNA T A, FILANOVICH A N. Lattice Anharmonicity and Thermal Properties of Strongly Correlated $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ Alloys [J]. Physics of the Solid State, 2015, 57(10): 1932—1936.
- [11] 郑勇林, 田德祥, 郑瑞伦. 亚稳态 FeCu 固溶体微粉原子相互作用势的计算 [J]. 原子与分子物理学报, 2005, 22(2): 251—255.
- [12] 郑瑞伦, 胡先权. 固体理论及其应用 [M]. 重庆: 西南师范大学出版社, 1996: 271.

Influence of Anharmonic Vibration on the Thermomechanical Properties of $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ Alloy

MING Ting-yao¹, SHEN Feng-juan², TANG Hai-yan¹

1. City College of Science and Technology, Chongqing University, Yongchuan Chongqing 402167, China;

2. School of Electrical and Electronic Engineering, Chongqing University of Art and Sciences,

Yongchuan Chongqing 402160, China

Abstract: In a study reported herein, a physical model of the $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ alloy was established. Applying the theory of thermodynamics and solid state physics, the physical model's Gibbs function, free energy, Debye temperature, elastic modulus and analytical formula of heat capacity varying with temperature change were obtained. In addition, the effects of anharmonic vibration and impurity concentration on the thermodynamic properties of $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ alloy were discussed. The results were as follows. (1) With increasing temperature, the Debye temperature and elastic modulus of the alloy slowly decreased, but the constant pressure heat capacity non-linearly increased, which approximately obeyed the T3 law of the second on the condition that the temperature was low. (2) The effects of its Debye temperature, elastic modulus, constant pressure heat capacity and anharmonic vibration on heat capacity all increased with the increase in the impurity concentration of cobalt. (3) Without considering atomic anharmonic vibration, the Debye temperature and elastic modulus of the alloy were constant. In contrast, when atomic anharmonic vibration was taken into consideration, the Debye temperature and elastic modulus of the alloy would vary with the temperature, and the results showed that the influence of impurity concentration and anharmonic vibration on the thermodynamic properties of the alloy became more significant when temperature was higher.

Key words: $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ alloy; anharmonicity; Debye temperature; elastic modulus; heat capacity

