$L1_0$ 结构金属间化合物空位形成能

舒小林 陈子瑜 陈 强 胡望宇

(北京航空航天大学 理学院, 北京 100083) (湖南大学 物理系, 长沙 410082)

摘 要: $L1_0$ 结构 CoPt 和 FePt 薄膜因其高磁各向异性而成为新一代超高磁记录密度材料. 采用 Miedema 理论计算了多种 $L1_0$ 结构金属间化合物的空位形成能. 研究结果表明: 在这些金属间化合物中可能形成的空位类型, 如 FeNi 和 MnNi 合金中易形成 Ni 空位; FePt 和 FePd 合金中易形成 Fe 空位; CoPt 合金中易形成 Co 空位; NiPt 合金中易形成 Ni 空位; MnPt 合金中易形成 Pt 空位; MnPd 和 MnHg 合金中易形成 Mn 空位; MnRh 合金中易形成 Rh 空位. 这一研究结果为进一步研究开发高性能的磁性薄膜提供了理论依据.

关 键 词: 金属间化合物结构; 缺陷; 磁记录材料

中图分类号: TG 111.2

文献标识码: A **文 章 编 号**: 1001-5965(2006)10-1259-04

Vacancy formation energy of intermetallic with $L1_0$ structure

Shu Xiaolin Chen Ziyu Chen Qiang

(School of Science, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Hu Wangyu

(Department of Applied Physics, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Equiatomic CoPt and FePt alloy films with the $L1_0$-ordered structure have been attractive as ultrahigh-density magnetic recording media. The vacancy formation energies of some intermetallics with $L1_0$-ordered structure were calculated by Miedema's theory. The types of structural vacancy in the intermetallics were discussed. The Ni vacancy is easy formed in FeNi. The type of structural vacancy in FePt and FePd is the Fe vacancy. The Co vacancy is easy formed in CoPt. The Ni vacancy is easy formed in NiPt. The Pt vacancy is easy formed in MnPt. The type of structural vacancy in MnNi is the Ni vacancy. The Mn vacancy is easy formed in MnPd and MnHg. The Rh vacancy is easy formed in MnRh. This research is provided the reference in researching ultrahigh-density magnetic recording films.

Key words: intermetallic compound structure; defects; magnetic recording materials

随着科学技术快速发展, 对高密度数据存储记录设备提出了更高的要求. $L1_0$ 结构的 FePt 和 CoPt 等具有高磁各向异性的有序合金成为新一代磁存储记录材料. 然而, 使用常规的溅射方法制备磁性薄膜时, 室温下形成的 FePt 膜是无序面心立方结构, 因此在沉积过程中必须采取对基片进行加热或沉积后对材料进行退火等热处理方法, 才能得到 $L1_0$ 结构的有序相, 通常热处理温度约在 600℃[1-3]. 退火和在高温下沉积等这些高温热处理方法易导致晶粒长大, 不能有效提高磁记录密度, 同时也降低了磁记录介质的信噪比, 因此降低 FePt 等磁性薄膜的有序化温度成为磁性薄膜制备的热点问题之一.

最近的实验研究表明: 通过掺杂或辐照等方法在合金中引入杂质和缺陷可使 Fe(Co)Pt 合金的有序化温度降低. Kitakami 等[4] 报导添加与 CoPt 合金不形成固溶体的第三种元素, 如, Sn, Pb, Sb 和 Bi, 使合金有序化温度降低了 200℃.

收稿日期: 2005-10-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50541036,50201002); 北京航空航天大学理学院基金资助项目

作者简介: 舒小林(1964-), 男, 湖南长沙人, 副教授, shuxlin@buaa.edu.cn.

Nishimura 等[5]报导在高 Ar 气氛下,FePt 合金添加第三元素(Ag, Cu, B, Ir)能使有序化温度从500℃降低到 400℃. Lee 等[6]用磁控溅射制备了 Zr 掺杂的 FePt 合金薄膜,经 10 min 500℃退火,平均晶粒尺寸约 5 nm,矫顽力为 5.8×10^5 A/m,显示出快速的有序化动力学过程和较小的晶粒. Wang 等[7]研究发现适当的氮含量能改进 FePt 膜的硬磁性能. Maeda 等[8]报导了在 FePt 合金中加入 Cu 来降低有序化温度,在 FePt 合金中加入 15% Cu 的能使有序化温度降低到 300℃,矫顽力超过 4×10^5 A/m. Lai 等[9]使用辐照诱导的加热过程(230℃)获得了高有序的 $L1_0$ FePt 相.

目前还没有完整和系统的合金有序化理论,对于薄膜点缺陷对有序化过程影响的理论研究也刚刚开展. 辐照诱导产生点缺陷能使合金有序化温度降低,但有关 $L1_0$ 结构合金的点缺陷形成能的实验和计算数据都很少. 运用 Miedema 理论计算金属间化合物 FePt(Ni, Pd), CoPt, MnPt(Ni, Pd)等 $L1_0$ 结构合金的空位形成能,为今后的理论研究提供参考.

1 Miedema 理论

Miedema 理论[10]是针对二元合金形成热的理论描述而提出的. 其基本出发点是提出了二元合金系的元胞模型,将 Wigner-Seitz 对纯金属作理论描述时所采用的元胞模型推广到二元合金中,认为在合金中元胞的概念仍然是有效的,称之为大原子图像,并且作了 2 个基本假设:一是 A、B 2 种金属在形成有序的金属间化合物 AB 时,合金由 2 种金属的元胞所组成;二是 2 种元素形成合金时,其合金化效应被认为是由于元胞从纯金属到合金时其边界条件所引起的.

边界条件产生的影响因素有 2 个. 一个是由于要求合金中不同元胞边界上电子的化学势相等所产生的对形成能量的负贡献. 一般来说,不同纯金属元胞的电子化学势是不同的,存在着化学势差. 合金化后,这种化学势就会驱使电荷迁移,由势能较高的金属流向势能较低的金属,直至化学势差不存在为止. 这样便在元胞边界上建立起一静电偶极层. 电偶极层的产生必然降低合金的能量,因此由它所引起的能量变化必定是负的. 这项能量变化与化学势差成正比. 另一个影响因素是由于元胞边界上电子密度不相等所引起的. 合金化后,边界接触后的电子密度必须相等. 在纯金属中元胞边界的原有电子密度是与能量最低状态相对应的. 组成合金后,要消除这种元胞边界上电子密度的不相等,就必须消耗能量,因此这种能量对形成能具有正的贡献. 这项能量变化与电子密度差成正比.

Miedema 理论给出的合金形成热表达式为

$$\Delta H_{\mathrm{sol}}^{A\text{ in }B}=\frac{2P\,V_A^{2/3}}{\left(n_{\mathrm{ws}}\right)_A^{-1/3}+\left(n_{\mathrm{ws}}\right)_B^{-1/3}}\cdot\left[-(\Delta\phi)^2+\frac{Q}{P}\left(\Delta n_{\mathrm{ws}}^{1/3}\right)^2-\frac{R}{P}\right]\qquad(1)$$

其中,括号中的第 1 项为电子化学势差引起电偶极层对形成能的负贡献,第 2 项是元胞边界电子密度差对合金形成能的正贡献,第 3 项则是考虑到过渡族金属的 d 电子和非过渡族金属的 p 电子接触之后,互相杂化,降低了能量的贡献. ϕ 在式中为功函数或电负性参数;n_{ws} 为 Wigner-Seitz 元胞边界上的平均电子密度;V 为原子体积;P, Q, R 为常数.

Miedema 确定 P 值为:

14.2 对应 2 种过渡族元素形成的二元合金系统;

10.7 对应 2 种非过渡族元素形成的二元合金系统;

12.35 对应 1 种过渡族金属与 1 种非过渡族金属形成的二元合金系统.

$$\frac{Q}{P}=9.4\left(\mathrm{eV}^2/(\mathrm{d.u.})^{2/3}\right)\qquad(2)$$

d.u. 是经验密度单位,确定 R 值参见文献[10]. Miedema 还发现液态合金的 R 值是其对应固态合金 R 值的 0.73 倍.

从宏观原子模型的观点来看,金属中的空位是与其一个原子大小相同的空洞,因此单空位的形成能就相当于一个原子的蒸发热,它应当与一个原子的表面能 γ^* 和表面积 $V^{2/3}$ 之积成比例,即

$$\Delta H_{1v}^f=c(\gamma^*V^{2/3})^0\qquad(3)$$

利用 $(\gamma^*V^{2/3})^0$ 的推荐值和关于金属元素单空位形成能 ΔH_{1v}^f 的实验值,Miedema 他们发现这两者之间的确存在着直线关系,其比例常数 c 对于过渡族金属和非过渡族金属分别为 1.62×10^8 和 1.25×10^8. Miedema 最后用来估算金属元素中单空位形成能的比例常数 c 取为 4.5×10^8.

知道了金属纯元素中单空位形成能之后,Miedema 又对金属间化合物中的单空位形成能进行估算,继而确定哪一种组元的空位能够形成,哪一种组元空位基本上不形成. Miedema 首先考虑了金属间化合物 A_xB_{1-x} 中一种组元数目很少,即 x 很小的情况,此时 A 原子完全为 B 原子所包围,

而 A 原子之间完全不接触,$f_B^A=1$,f_B^A 表示 A 原子与 B 原子相接触的比例,即 B 原子作为 A 原子近邻的分数. 如果 A,B 原子的体积相同,则在 A 位置上形成空位的情况相当于在纯金属 B 中单空位形成能. 如果 A 原子体积大于 B 原子的体积,则其空位形成能大于纯 B 单空位形成能. Miedema 认为,此时 A 位置上的单空位形成能应为下述不等式

$$\left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{2/3}\Delta H_{1v}^{pureB} < \Delta H_{1v}^{B} < \left(\frac{V_A}{V_B}\right)\Delta H_{1v}^{pureB} \quad (4)$$

取平均,得到

$$\Delta H_{1v}^{B}=\left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{5/6}\Delta H_{1v}^{pureB} \quad (5)$$

作为例子,计算 $LaNi_5$ 和 $NiLa_3$ 化合物中 La 位置和 Ni 位置上的空位形成能,解释了 $LaNi_5$ 中不可能在 La 的位置上产生空位,而在 $NiLa_3$ 中即使是靠近熔点,在 Ni 的位置上都有大的空位浓度产生的现象.

当 A_xB_{1-x} 金属间化合物中的 x 不是很小,即对于任意浓度的情况,此时 B 原子并不完全为 A 原子所包围,而是与一些 B 原子相接触,因此 f_B^A 不再等于 1,而小于 1,$f_B^B=1-f_B^A$. Miedema 认为,在 B 位置上的空位形成能是在纯 B 中的空位形成能与在纯 A 中具有 B 原子大小空洞形成能的权重和,即(在 x 很小时的 A_xB_{1-x} 中)

$$\Delta H_{1v}^{B}=f_B^B\Delta H_{1v}^{pureB}+f_A^B\Delta H_{1v}^{A} \quad (6)$$

式(5)代入到式(6),得到(x 任意时的 A_xB_{1-x} 中)

$$\Delta H_{1v}^{B}=(1-f_A^B)\Delta H_{1v}^{pureA}+f_A^B\left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{5/6}\Delta H_{1v}^{pureB} \quad (7)$$

同样,对于 A_xB_{1-x} 中 A 位置上空位形成能有(x 任意时的 A_xB_{1-x} 中)

$$\Delta H_{1v}^{A}=(1-f_B^A)\Delta H_{1v}^{pureA}+f_B^A\left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{5/6}\Delta H_{1v}^{pureB} \quad (8)$$

考虑 NiAl 化合物,$f_{Ni}^{Al}=0.84$,$f_{Al}^{Ni}=0.63$,因此由式(7)及式(8)得到 $\Delta H_{1v}^{Ni}=58$ kJ/mol,$\Delta H_{1v}^{Al}=139$ kJ/mol. 理论计算表明,NiAl 中只会形成 Ni 空位,而不会形成 Al 空位. 实验观察[11]的确如此.

2　结果与讨论

$L1_0$ 结构金属间化合物元素的 Miedema 参数列于表 1. 用 Miedema 理论计算的 $L1_0$ 结构空位形成能结果列于表 2. 由表 2 可见,FeNi 中 Fe 空位的形成能为 139 kJ/mol;Ni 空位的形成能为 132 kJ/mol,Ni 空位的形成能低于 Fe 空位的形成能,合金中易形成 Ni 空位. FePt 中 Fe 空位的形成能为 132 kJ/mol;Pt 空位的形成能为 169 kJ/mol,Pt 空位的形成能高于 Fe 空位的形成能,合金中易形成 Fe 空位. FePd 中 Fe 空位的形成能为 117 kJ/mol,Pd 空位的形成能为 159 kJ/mol,Pd 空位的形成能高于 Fe 空位的形成能,合金中易形成 Fe 空位. CoPt 中 Co 空位的形成能为 126 kJ/mol,Pt 空位的形成能为 170 kJ/mol,Pt 空位的形成能高于 Co 空位的形成能,合金中易形成 Co 空位. NiPt 中 Ni 空位的形成能为 124 kJ/mol,Pt 空位的形成能为 167 kJ/mol,Pt 空位的形成能高于 Ni 空位的形成能,合金中易形成 Ni 空位. MnPt 中 Mn 空位的形成能为 125 kJ/mol,Pt 空位的形成能为 124 kJ/mol,Pt 空位的形成能略低于 Mn 空位的形成能. MnNi 中 Mn 空位的形成能为 128 kJ/mol;Ni 空位的形成能为 121 kJ/mol,Ni 空位的形成能略低于 Mn 空位的形成能. MnPd 中 Mn 空位的形成能为 110 kJ/mol;Pd 空位的形成能为 114 kJ/mol,Pd 空位的形成能略高于 Mn 空位的形成能. MnHg 中 Mn 空位的形成能为 31 kJ/mol;Hg 空位的形成能为 106 kJ/mol,Hg 空位的形成能高于 Mn 空位的形成能,合金中易形成 Mn 空位. MnRh 中 Mn 空位的形成能为 136 kJ/mol;Rh 空位的形成能为 118 kJ/mol,Rh 空位的形成能低于 Mn 空位的形成能,合金中易形成 Rh 空位.

表 1　合金元素 Miedema 参数[10]

元素	$\Delta\phi$	$n_{ws}^{1/3}$	$V^{2/3}$
Mn	4.45	1.61	3.78
Fe	4.93	1.77	3.69
Co	5.10	1.75	3.55
Ni	5.20	1.75	3.52
Rh	5.40	1.76	4.10
Pd	5.45	1.67	4.29
Pt	5.65	1.78	4.36
Hg	4.20	1.24	5.83

表 2　用 Miedema 理论计算的 $L1_0$ 结构空位形成能　kJ/mol

金属间化合物 AB	A 空位	B 空位
FeNi	139	132
FePt	132	169
FePd	117	159
CoPt	126	170
NiPt	124	167
MnPt	125	124
MnNi	128	121
MnPd	110	114
MnHg	31	106
MnRh	136	118

由于计算任意浓度金属间化合物中空位形成能时,Miedema 理论忽略了合金化中体积变化以及形成能的影响,因此这里的计算只是一级近似计算结果.

3 结束语

金属间化合物中的结构缺陷对材料的电学、磁学等物理性能有较大的影响,研究材料的结构缺陷有助于对材料基本物理性能的深入理解. 本文用 Miedema 理论计算了 $L1_0$ 结构金属间化合物的空位形成能. 计算结果表明:FeNi 合金中 Ni 空位的形成能低于 Fe 空位的形成能,合金中易形成 Ni 空位;FePt 合金中 Pt 空位的形成能高于 Fe 空位的形成能,合金中易形成 Fe 空位;FePd 合金中 Pd 空位的形成高于 Fe 空位的形成能,合金中易形成 Fe 空位;CoPt 合金中 Pt 空位的形成能高于 Co 空位的形成能,合金中易形成 Co 空位;NiPt 合金中 Pt 空位的形成能高于 Ni 空位的形成能,合金中易形成 Ni 空位;MnPt 合金中 Pt 空位的形成能略低于 Mn 空位的形成能;MnNi 合金中 Ni 空位的形成能略低于 Mn 空位的形成能;MnPd 合金中 Pd 空位的形成能略高于 Mn 空位的形成能;MnHg 合金中 Hg 空位的形成能高于 Mn 空位的形成能,合金中易形成 Mn 空位;MnRh 合金中 Rh 空位的形成能低于 Mn 空位的形成 能,合金中易形成 Rh 空位. 由于 Miedema 理论忽略了合金化中体积变化以及形成能的影响,因此这里的计算只是一级近似计算结果.

致谢 感谢北京科技大学朱逢吾教授、湖南大学张邦维教授和北京航空航天大学王天民教授给予的热情指导和帮助.

参考文献(References)

[1] Suzuki T, Harada K, Honda N, et al. Preparation of ordered Fe-Pt thin films for perpendicular magnetic recording media[J]. J Magn Magn Mater,1999,193:85-88

[2] Kuo C M, Kuo P C, Wu H C, et al. Magnetic hardening mechanism study in FePt thin films[J]. J Appl Phys,1999,85: 4886-4888

[3] Visokay M R, Sinclair R. Direct formation of ordered CoPt and FePt compound thin films by sputtering[J]. Appl Phys Lett, 1995,66: 1692-1694

[4] Kitakami O, Shimada Y, Oikawa K, et al . Low-temperature ordering of L10-CoPt thin films promoted by Sn, Pb, Sb, and Bi additives[J]. Appl Phys Lett,2001,78:1104-1106

[5] Nishimura K, Takahashi K, Uchida H, et al. Effects of third elements (Ag, B, Cu, Ir) addition and high Ar gas pressure on $L1_0$ FePt films[J]. J Magn Magn Mater, 2004, 272-276:2189-2190

[6] Lee S R, Yang S, Kim Y K, et al. Rapid ordering of Zr-doped FePt alloy films[J]. Appl Phys Lett,2001,78(25): 4001-4003

[7] Wang H Y, Mao W H, Ma X K,et al. Improvement in hard magnetic properties of FePt films by N addition[J]. J Appl Phys,2004,95(5):2564-2568

[8] Maeda T, Kai T, Kikitsu A, et al. Reduction of ordering temperature of an FePt-ordered alloy by addition of Cu[J]. Appl Phys Lett,2002,12(80):2147-2149

[9] Lai C H , Yang C H , Chiang C C. Ion-irradiation- induced direct ordering of $L1_0$ FePt phase [J]. Appl Phys Lett,2003,83(22):4550-4552

[10] de Boer F R, Boom B, Mattens W C M, et al. Cohesion in metals[M]. Amsterdam: North-Holland Physics Publishing, 1988.

[11] Pearson W B. Handbook of lattice spacings and structure of metals and alloys[M]. Ⅱ. Oxford: Pergamin Press, 1967