第 34 卷 第 12 期
1985 年 12 月

物 理 学 报
ACTA PHYSICA SINICA

Vol. 34, No. 12
Dec., 1985

非晶态合金 FeTmB 的磁矩和居里温度

詹文山　沈保根　赵见高
(中国科学院物理研究所)

1984 年 11 月 20 日收到

提　　要

本文系统地报道单辊液淬方法制备 FeTmB (Tm = Ti, V, Cr, Mn, Zr, Nb, Mo, Ta, W) 非晶态合金的磁性，讨论了 3d, 4d, 5d 元素的加入对非晶态 FeB 合金的磁矩和居里温度的影响. 实验结果表明在非晶态 FeTmB 合金系中 Fe 原子磁矩都在 $2.0\mu_B$ 左右. Tm 原子在非晶态 Fe 基合金中比在相应的晶态合金中显示更强的局域特性. Tm 原子的磁矩与元素的外层电子数有关，IVB (Ti), VB(V), VIB(Cr), VIIB(Mn) 族原子的磁矩分别约为 4, 5, 4, 3 μ_B. Tm 的磁矩与铁原子磁矩反平行耦合. 合金磁矩随 Tm 含量的变化率 $d\bar{\mu}/dx$ 与混合模型的计算值相符合. 用虚拟束缚态讨论，得到 IVB(Ti), VB(V) 族元素的虚拟束缚态在费密面以上，VIB(Cr), VIIB(Mn) 族元素的虚拟束缚态与费密面交迭.

一、引　　言

在 Fe 基非晶态合金中，加少量过渡族元素 Tm 可以改进非晶态合金的磁性、电性、耐腐蚀性和稳定性等. 过渡族元素的添加会使合金磁矩和居里温度发生怎样的变化? 早在 1973 年 Mizoguchi 等人[1]研究了非晶态合金 $Fe_{80-x}Tm_xB_{10}P_{10}$ (Tm = V, Cr, Mn, Co, Ni), 并把合金磁矩和居里温度作为价电子数的函数，给出非晶态合金的 Slater-Pauling 曲线. V, Cr, Mn 的加入，使合金磁矩和居里温度急剧下降. 认为是由于 Fe 的磁矩与 V, Cr, Mn 的磁矩反平行耦合所致. Nielson[2-4] 和 Onodera[5] 分别报道和讨论了 FeCrB, FeMoB 和 $FeMn_{12}B$ 的实验结果. 我们曾分别报道了 FeTmB(Tm = Ti, V, Cr, Mo, W, Zr)[6-9] 非晶态合金的磁矩和居里温度. 本文综合现在和过去的工作系统地报道 FeTmB 合金的磁矩和居里温度. Tm 为 3d 元素 Ti, V, Cr, Mn; 4d 元素 Zr, Nb, Mo; 5d 元素 Ta, W. 实验结果表明非晶态合金的磁矩随 Tm 含量的增加而减少，变化率 $d\bar{\mu}/dx$ 为负值，并与混合模型[10]的计算值符合较好. 这一点不同于晶态二元 Fe 基合金，后者不符合混合模型，而接近于单纯稀释的情况. 本文利用虚拟束缚态概念[11]对实验结果讨论，得到 Ti 和 V 族元素的自旋向上的虚拟束缚态都在合金费密面以上. Cr 和 Mn 族的自旋向上虚拟束缚态与费密面交迭，费密面以上的电子数分别为 4 和 3. FeTmB 非晶态合金系的居里温度随 Tm 含量增加而减少，变化率 dT_c/dx 大于相应晶态 Fe 基二元合金系.

二、实 验 方 法

制备非晶态合金的原材料分别用 99.8% 的 Fe，99.8% 的 FeB 合金，99.9% 的 Tm 元素．合金首先在电弧炉中多次熔炼成铸锭，然后采用单辊急冷技术制备非晶态薄带．Zr 元素极易氧化，因此 FeZrB 合金系是在氩气氛中制备．非晶薄带厚约 20—30 微米，宽为 1—3 毫米．用 X 射线衍射检定样品的非晶态．

非晶态合金的热磁曲线用 MB-2 型磁天平测量．测量磁场为 1.2T，温度为 77—1200K．测试相对精度为 1%．1.5K 的磁化强度与磁场的关系用提拉法磁强计测量．由超导磁体产生 6.5T 磁场，测试相对精度 5×10^{-4}．非晶态合金在绝对零度的磁矩分别用以上两种方法测量．大多数合金系是从热磁曲线，利用 Bloch 的 $T^{3/2}$ 定律外推到零度，得到饱和磁化强度 $\sigma_s(0)$．由于合金样品都是强铁磁性的，自发磁化强度 $\sigma(0)$ 可以用饱和磁化强度 $\sigma_s(0)$ 代替．Mn，Zr 非晶态合金系是测量 1.5K 的 σ-H 曲线，然后由高场的线性段外推到零场，得到自发磁化强度 $\sigma(0)$．实验结果表明两种方法测量得到结果，误差小于 2%．由测量得到的自发磁化强度 $\sigma(0)$，可以求得合金中过渡族元素的平均原子磁矩 $\bar{\mu}$［合金分子式为 $(Fe_{1-x}Tm_x)_{1-y}B_y$］

$$\bar{\mu}=\frac{\sigma(0)M}{N_T\mu_B}, \tag{1}$$

式中 M 为合金的克分子量，μ_B 为玻尔磁子，$N_T=N(1-y)$，N 是阿伏伽德罗常数，y 是类金属 B 的含量．Tm = Cr，Mn，Zr，Nb，Mo，Ta，W 合金系的居里温度用低交变场霍普金森效应测量[12]，Ti，V 合金系的居里温度由热磁曲线得到．

三、实 验 结 果

图 1 给出合金系中过渡族元素的平均原子磁矩与溶质元素 Tm 含量 x 的关系．显然加入周期表 Fe 左边元素均使合金磁矩近似于线性地减少．溶质原子对合金磁矩的贡献有两部分．第一部分是溶质原子没有磁矩．溶质原子的加入仅以单纯稀释作用使平均原子磁矩下降．第二部分是溶质原子具有磁矩，它与溶剂原子磁矩相互作用，可以是平行，也可以是反平行耦合．如果我们假设溶剂和溶质原子的磁矩不随溶质含量改变．则这两部分合金平均原子磁矩的作用可表示为

$$\bar{\mu}=\mu_1+d\bar{\mu}/dx. \tag{2}$$

μ_1 是溶剂原子的磁矩，$d\bar{\mu}/dx$ 是合金的平均原子磁矩随溶质含量的变化率．(2) 式又可表示为

$$\bar{\mu}=\mu_1(1-x)+\mu_2x. \tag{3}$$

μ_2 为溶质的原子磁矩．为了与晶态二元合金系比较，(2)式中 $\bar{\mu}$ 的实验值是由 (1) 式得到．表 1 给出了 $d\bar{\mu}/dx$ 的实验值和相应晶态合金系的实验值．

图 2 表示非晶态 FeTmB 合金系的居里温度随 Tm 含量的增加近似于线性地降低．溶质原子对合金居里温度的作用可表示为

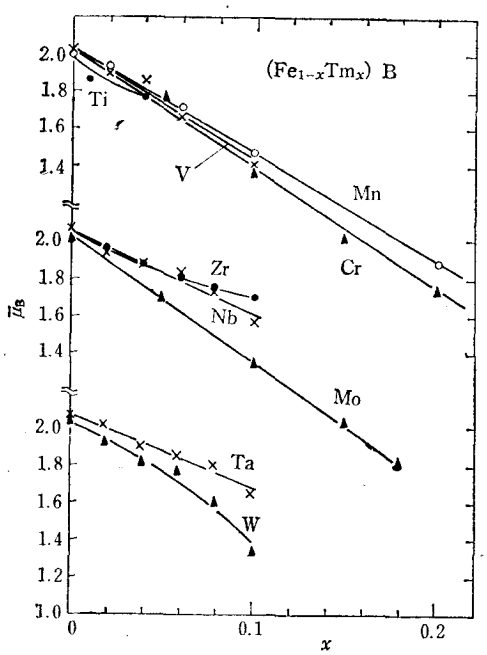


图 1　$\bar{\mu}$ 为合金系中过渡族元素的平均原子磁矩.

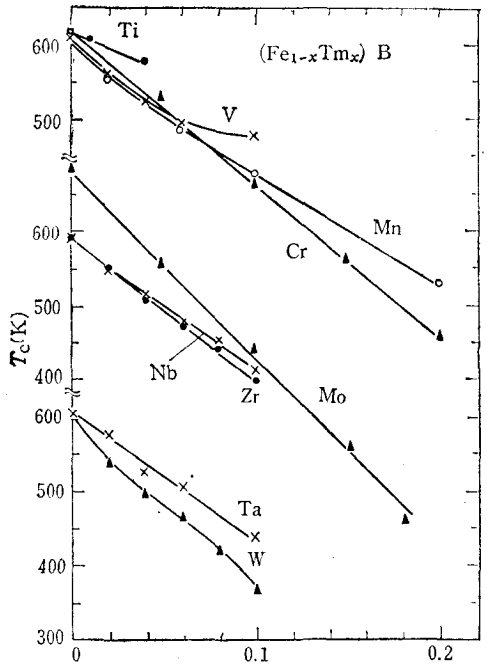


图 2

$$T_c = T_{c_0} + dT_c/dx. \tag{4}$$

T_{c_0} 是溶剂 FeB 非晶态合金的居里温度. dT_c/dx 是非晶态合金的居里温度随溶质含量的变化率. 非晶态合金的 dT_c/dx 和相应晶态二元合金系的值同时列在表 1 中.

表 1　FeTmB 非晶态合金系的原子平均磁矩和居里温度随溶质原子含量的变化率 $d\bar{\mu}/dx$ 和 dT_c/dx，以及用混合模型得到的 $d\bar{\mu}/dx$ 值

合　金	x	Z_2	$\Delta Z = (Z_2 - Z_1)$	$d\bar{\mu}/dx$(实验) 晶态	$d\bar{\mu}/dx$(实验) 非晶态	$d\bar{\mu}/dx$(计算) $Z_2 \leqslant 5$ $-(1.6+Z_2)$	$d\bar{\mu}/dx$(计算) $Z_2 > 5$ $-(12.8-Z_2)$	$\bar{\mu}_{Fe}$ (μ_B)	$\bar{\mu}_{Tm}$ (μ_B)	N_e	dT_c/dx (10^3) 晶态	dT_c/dx (10^3) 非晶态
$(Fe_{1-x}Ti_x)_{84}B_{16}$	0～0.04	4	−4	−2.9 −3.7	−5.94	−5.6		2.02	−3.92	～5	0.37	−1.16
$(Fe_{1-x}Zr_x)_{84}B_{16}$	0～0.1	4	−4		−5.5	−5.6		2.02	−3.48	～5		−2.01
$(Fe_{1-x}V_x)_{84}B_{16}$	0～0.1	5	−3	−2.73 −3.29	−7.14	−6.6		2.06	−5.08	～5	0.75 1.12	−1.72
$(Fe_{1-x}Nb_x)_{84.5}B_{15.5}$	0～0.1	5	−3		−6.95	−6.6		2.05	−4.9	～5		−2.42
$(Fe_{1-x}Ta_x)_{84.5}B_{15.5}$	0～0.1	5	−3		−6.57	−6.6		2.0	−457	～5		−2.31
$(Fe_{1-x}Cr_x)_{84}B_{16}$	0～0.35	6	−2	−2.29 −2.36	−5.96		−6.8	2.0	−397	～4	−0.15 −0.43	−2.00
$(Fe_{1-x}Mo_x)_{80}B_{20}$	0～0.18	6	−2	−2.10	−6.64		−6.8	2.02	−4.62	～4	−0.27	−2.50
$(Fe_{1-x}W_x)_{84.5}B_{15.5}$	0～0.1	6	−2	−2.04	−6.13		−6.8	2.05	−4.08	～4	−0.28	−2.30
$(Fe_{1-x}Mn_x)_{84}B_{16}$	0～0.2	7	−1	−2.11	−5.12		−5.8	2.06	−3.06	～3	−1.50	−1.78

表中所列晶态数据取自文献 [13].

四、讨　　论

1. 原子磁矩　由(2)式得到 Fe 在 FeTmB 非晶态合金系中的原子磁矩大约是 2.0

μ_B(见表 1). 低于晶态合金中 Fe 原子的磁矩 $2.2\mu_B$. 该结果与 Mizoguchi 得到的结果一致.早期人们认为 Fe 原子磁矩的减少是由于 B 原子的 P 电子转移到 Fe 原子的 3d 能带的结果,即电荷转移模型. 但是 XPS 的实验结果[14]表明在非晶态中不存在这样的电荷转移过程. EXAFS 对非晶态合金测量结果表明,在非晶态合金中不同类型原子间的距离并不等于两种原子的半径和,而几乎等于共价键长[15]. 金属键是一种未饱和的共价键[16].因此可以认为在 FeB 基非晶态合金中 B 原子的 P 电子并没有转移到 Fe 原子的 3d 能带中,而是与 Fe 原子的 3d 电子形成未饱和的共价键. 参与共价结合的 3d 电子失去 3d 电子的特性,对 Fe 原子的磁矩没有贡献. 故降低了 Fe 原子的磁矩.

由(3)式可知,单纯稀释的情况下, 合金中溶质原子没有磁矩, $\mu_2=0$, 则 $d\bar{\mu}/dx=-\mu_1$. 在 Fe 基合金的情况下, $\mu_1=2.2\mu_B$. 实验结果表明 FeTmB 非晶态合金系的 $d\bar{\mu}/dx$ 比 $-2.2\mu_B$ 有更大的负值. 用(3)式得到的溶质原子的磁矩为负值(见表 1). 这可以唯象地解释为溶质原子具有磁矩,并且与溶剂 Fe 原子的磁矩成反平行耦合.

为了对上述结果作更具体的分析,我们先来看看溶质原子是怎样影响合金磁矩的.在晶态合金中对这个问题已经有了很多的研究. 著名的 Slater-Pauling 曲线给出晶态合金的实验结果. Mizoguchi 也给出了非晶态合金的 Slater-Pauling 曲线. 该曲线与晶态的形状相似,但是左边 45 度线比晶态的低. 早期人们用刚带模型解释 Slater-Pauling 曲线. 刚带模型认为合金 d 能带的形状与 d 元素的种类和含量无关, 是固定不变的. 不同 d 元素由于 d 电子数目不同,填充 d 能带的情况不同. 未成对的 d 电子数产生原子磁矩. 在现在的合金系中溶剂原子 Fe 的外层电子数 $Z_1=8$ (4s + 3d 电子数), Fe 原子的磁矩为 $\mu_1=10-Z_1$. 溶质原子的外层电子数为 Z_2, 当 $Z_2\leqslant 5$ 时,磁矩 $\mu_2=Z_2$; $Z_2>5$ 时,磁矩 $\mu_2=10-Z_2$. 由(3)式可以得到合金的平均原子磁矩,

$$\begin{aligned}\bar{\mu}&=\mu_1+[Z_1+Z_2-10]x \quad (Z_2\leqslant 5)\\&=\mu_1+[Z_1-Z_2]x \quad (Z_2>5).\end{aligned} \tag{5}$$

由上式计算的 $d\bar{\mu}/dx$ 值显然与实验结果不符合. 在晶态合金中刚带模型只能解释 Slater-Panling 曲线左边的 45 度线, 而不能解释右边的正 45 度线和所有的分支. 尤其不能解释 Fe 基合金的分支. 该结论同样适用于非晶态 Fe 基合金的情况. 因此必须用其它模型来解释.

Chen 在讨论各种元素在 Fe, Co, Ni 中晶态稀释二元固溶体的磁矩时, 提出了"混合模型". 按此模型, 固溶体中的溶剂和溶质原子在相互作用方面符合简单的能带模型, 但原子核外电子的位置分布都是局域的; 换言之, 各原子除提供 n_s 个电子去组成公共的导带(s 带)外,其未满壳层中余下的电子虽然参加一个公共的 3d 能带中的活动,但它们的数目,位置分布和组合方式,及与其相关的各原子的磁矩,没有大的变动. 我们在文献[8]中对该模型做了系统的描述. 在此仅给出结果便于讨论. 依据该模型, 合金中的平均原子磁矩为

$$\bar{\mu}=\mu_1(1-x)+\Gamma\mu_2 x. \tag{6}$$

μ_1 和 μ_2 与(3)式一样分别为溶剂和溶质原子的磁矩. $\Gamma=\pm 1$ 表示溶剂和溶质原子磁矩的平行和反平行耦合方式. 在现在的合金系中仅有两种情况存在:

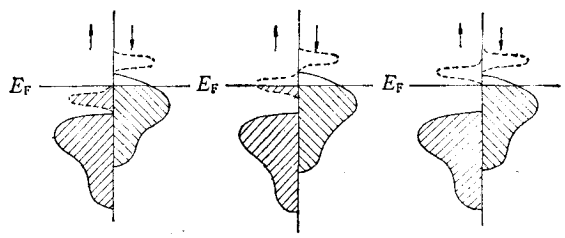
$$(1)\ Z_2>5,\quad \Gamma=-1,\quad \bar{\mu}=\mu_1-[12.8-Z_2]x. \tag{7}$$

$$(2)\ Z_2 \leqslant 5,\quad \Gamma = -1 \qquad \bar{\mu} = \mu_1 - [1.6 + Z_2]x. \tag{8}$$

依据以上两式的计算结果列入表 1 中．该计算值与非晶态实验结果符合较好，而与晶态合金的实验值符合不好．在晶态二元合金系中 $d\bar{\mu}/dx$ 的值都接近或略小于 -2.2，近似于单纯稀释的情况．说明在周期表中 Fe 左边的元素在晶态 Fe 基合金中仅具有很弱的局域磁矩或没有磁矩．与此相反，这些元素在非晶态 Fe 基合金中显示很强的局域磁矩，而且与 Fe 原子的磁矩成反平行耦合．局域磁矩的数值仅与各元素 d 电子数有关，与元素是 3d 簇还是 4d，5d 族无关．如表 1 给出的随 T，V，Cr，Mn 族的不同，各族元素的原子磁矩分别为 4，5，4，3 玻尔磁子．简单地唯象说明周期表中 Fe 左边的元素在非晶态合金中，由于结构无序，引起原子间短程相互作用，使它们的 d 电子有更强的局域性．

为了说明原子局域磁矩的产生，我们引用 Friedel 虚拟束缚态概念．Friedel 在讨论杂质原子产生局域磁矩的问题时，认为当有杂质原子存在时，由于电子间的库仑排斥势，使杂质原子电子自旋向上的虚拟束缚态与合金费密面交迭或在费密面以上，如图 3 所示．原应占据虚拟束缚态的自旋向上电子部分或全部迴避，而转移到自旋向下的能带中．当虚拟束缚态在费密面以上时，原应占据在虚拟束缚态上的 5 个电子转移到自旋向下的能带，磁矩发生 10 个玻尔磁子的变化，如图 3(c) 所示．另一方面，由于溶剂和溶质原子的核电荷不等，屏蔽电子引起的磁矩变化为 $\Delta Z = Z_2 - Z_1$．故合金原子的平均磁矩可表示为

$$\bar{\mu} = \mu_1 - (10 + \Delta Z)x. \tag{9}$$



(a) $\bar{\mu} = \mu_1 - \Delta Zx$ (b) $\bar{\mu} = \mu_1 - (2N_e + \Delta Z)x$ (c) $\bar{\mu} = \mu_1 - (10 + \Delta Z)x$

图 3　合金中杂质原子的虚拟束缚态与费密面之间的关系，以及三种情况下合金原子平均磁矩表达式

E_F 为费密能级；$\Delta Z = Z_2 - Z_1$

当虚拟束缚态与费密面交迭时，如图 3(b) 所示，上式变为

$$\bar{\mu} = \mu_1 - (2N_e + \Delta Z)x. \tag{10}$$

N_e 表示在费密面以上的虚拟束缚态中的电子数．这部分电子将转移到自旋向下的能带中．由(10)式得到的 N_e 值列入表 1 中．我们看到对于 Ti 和 V 族，$N_e \approx 5$．这是由于 Ti 和 V 族的原子序数与 Fe 相差很大．换言之，与 Fe 原子的外层电子数相差大，电子间的库仑排斥势大．使得这些元素自旋向上的 d 电子虚拟束缚态都在合金费密面以上．Cr 和 Mn 族的原子序数逐渐接近 Fe 原子．电子间的库仑排斥势也逐渐减弱，虚拟束缚态逐渐与费密面交迭．使 N_e 分别为 4 和 3．

以上的讨论都基于一个前提，即随着溶质元素含量 x 的增加，溶剂和溶质原子的磁矩都不变．基体的能带也不发生变化．实际上，随着溶质含量的增加，$d\bar{\mu}/dx$ 并不是线性

的，由图 1 可知．基体能带也不会不发生变化．因此更严格的讨论，应当考虑这些因素．也就是说应当用 CPA 理论．但是由于非晶态合金原子排列是无序的，给电子能带的计算带来困难．

2. 居里温度 图 2 表示了非晶态 FeTmB 合金系的居里温度随着溶质含量的增加近似于线性的减少．这与晶态二元合金的情况不同．在晶态合金中 Ti 和 V 元素取代部分 Fe 原子不但没有使居里温度下降，反而使居里温度上升．其它元素虽然也使居里温度下降，但 dT_c/dx 没有规律，而且比非晶态合金的值要小．表 1 给出非晶态合金系的居里温度随溶质含量的变化率 dT_c/dx 的值．3d 元素的值比 4d 和 5d 元素的略为小一点．根据分子场理论，影响合金居里温度的因素有两点，磁性原子间的交换积分 J 和近邻原子间的配位情况．合金的交换积分 J 受组成合金的元素种类和原子间的距离影响．对于基体 FeB 非晶态合金，Fe 原子是唯一的磁性原子．交换积分仅取决于 Fe-Fe 原子间的交换作用．但 B 原子含量增加时，由于 B 原子处在间隙位置上使 Fe-Fe 对之间距离增大，从而增加 J_{Fe-Fe}，提高了居里温度．当用 Tm 元素取代 FeB 中的 Fe 原子．交换积分 J 取决于 J_{Fe-Fe}，J_{Fe-Tm} 和 J_{Tm-Tm}．影响居里温度的因素有两点．其一，由于 Fe 左边元素的原子半径大于 Fe 原子的原子半径．它们的加入会使 Fe 原子间的距离减小，依据 Bethe's 曲线，交换积分 J_{Fe-Fe} 减小；其二，实验结果表明在 FeTmB 合金系中 Tm 元素不仅具有局域磁矩，而且与 Fe 原子磁矩反平行耦合，故 J_{Fe-Tm} 是负值．使总的交换积分 J 急剧减少，居里温度快速下降，这一点与 Onodera 用 CPA 理论讨论 FeMnB 非晶态合金系的居里温度时，得到 J_{Fe-Mn} 为正值的情况不同．至于配位情况在多大程度上影响居里温度，有待进一步研究．以上的讨论是不完善的．在非晶态合金中原子排列长程是无序的，但短程是有序的．因此更深入地讨论非晶态合金的居里温度，不论是从交换积分 J，或是从配位情况出发，都应当与结构的和化学的短程有序相联系．

工作中得到潘孝硕先生的指导，宁太山、王金铃和吴宗林同志在实验中给予很大支持和帮助，作者谨向他们致以诚挚的谢意．

参 考 文 献

[1] T. Mizoguchi, K. Yamauchi and H. Miyajima, In "Amorphous Magnetism" ed. Hooper and de Graaf, Plenum Press, (1973), p. 325.
[2] S. Dey, U. Gorres, H. J. V. Nielson, M. Rosenberg and M. Sostarich, *J. De Physique,* **41**(1980), C8—678.
[3] H. J. V. Nielsen, *J. Magn. Magn. Mat.* **12**(1979), 187.
[4] H. J. V. Nielsen, *Solid State Commun.*, **30**(1979), 239.
[5] Hideya Onodera and Hisao Yamamoto, *J. J. Phys. Soc.*, **50**(1981), 3575.
[6] W. S. Zhan, B. G. Shen, H. Y. Lo and B. L. Yu, Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals (Sendai, 1981), ed. T. Masumo to and K. Suzuki, II (1982), 1137.
[7] 詹文山、沈保根、赵见高，物理学报，**33**(1984)，1084.
[8] 詹文山、沈保根、赵见高、潘孝硕，金属学报，**21**(1985)，B199 .
[9] 詹文山、沈保根、赵见高、王金玲，磁性材料及器件，**15** No.4 (1984)，17，
[10] C. W. Chen, Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials, North-Holland Publishing Compang Amsterdam, New York, OXFORD, (1977), p. 200.
[11] J. Friedel, *Nuovo cimento, Supplement,* **7**(1958), 287.
[12] 詹文山、沈保根、赵见高，物理，**14**(1985)418.

[13] 近角聡信等，磁性体ハンドブック，朝倉書店，東京，(1975)，p. 307.
[14] E. Majkova, *et al.*, *J. Magn. Magn. Mat.*, **41**(1980), 155.
[15] J. Wong, Glassy Metals I, ed. H. -J. Güntherodt and H. Beck, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, (1981), p. 71.
[16] John C. Slater, Quantum theory of matter, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, (1951), p. 256.

MAGNETIC MOMENT AND CURIE TEMPERATURE OF AMORPHOUS FeTmB ALLOYS

ZHAN WEN-SHAN　SHEN BAO-GEN　ZHAO JIAN-GAO
(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

Systematic experimental results for atomic magnetic moment and Curie temperature for amorphous alloys FeTmB(Tm=Ti, V, Cr, Mn, Zr, Nb, Mo, Ta, W) prepared by the drum spinning techniqul are reported. The average magnetic moment for each Fe atom is about 2.0 μ_B in all amorphous FeTmB alloys. The localized characteristics for Tm atom in the amorphous state is much outstanding than in the crystalline state. The average magnetic moment for each IVB(Ti), VB(V), VIB(Cr), VIIB(Mn) atom related with the number of outer electrons per atom is about 4, 5, 4, 3 μ_B, respectively, and is antiferromagnetic coupling with the Fe magnetic moment. The experimental data of the magnetic moment change rate $d\bar{\mu}/dx$ is in good agreement with the calculated value using a mixed model. According to Friedel's VBS model the d electron states of IVB(Ti), VB(V) elements are completely above the Fermi level E_F, but for the VIB(Cr), VIIB(Mn) elements they cross the Fermi level E_F.