

非晶态铁磁 Fe-Ni 基合金的 穆斯堡尔谱研究

黄志高 林肇华

(福建师范大学物理系)

1988年7月18日收到

本文研究了非晶态合金 $\text{Fe}_{81-x}\text{Ni}_x\text{Si}_{1.5}\text{B}_{1.5}\text{C}_2$ ($x = 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35$) 及坡莫合金 $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ 。在室温和外加磁场下的穆斯堡尔谱, 用拟谱方法获得了超精细相互作用的参量及超精细场分布 $P(H)$ 。实验结果表明, 非晶态 Fe-Ni 基合金存在两种磁性铁原子且有类因瓦特性, 在 $x = 15$ 左右存在异常现象。文中提出了外加磁场和低温的外界条件, 就磁有序而言, 具有相似的效应。同时, 用类金属的键作用和金属原子的转移效应较好地解释了非晶态过渡金属 (TM)-类金属 (M) 合金的实验现象。

一、引 言

Fe-Ni 殷钢的实验和机理已经得到了广泛的研究^[1-3], 结果发现了殷钢的许多特性, 尤其是在 30—35 at% Ni 存在一些反常现象。非晶态过渡金属-类金属的微观结构一直是人们感兴趣的问题, 目前主要存在 Bernal-Palk 模型和局域配位模型之争, Gaskell 等人^[4-6]所建立的局域配位模型认为 $\text{TM}_{80}\text{M}_{20}$ 非晶态合金中没有一种类金属原子能填入金属原子所形成的空隙, 不可能形成硬球堆砌几何, 而是存在着一种以异类原子间为共价键、同类金属原子间为金属键的结构单元, 这种单元又以某种特定的排列填充空间, 并发展到 10 Å 到 20 Å 左右。许裕生等人^[7], 从穆斯堡尔谱研究结果考察了非晶态合金的微观结构, 认为 $\text{TM}_{80}\text{-M}_{20}$ 非晶态合金不存在微晶短程序, Bernal-Palk 模型更适合于描述 TM-M 非晶态合金的微观结构。近年来, 许多作者对非晶态 $(\text{FeNi})_{80}\text{-M}_{20}$ 合金的磁性、穆斯堡尔谱、晶化过程等进行了大量的研究^[8-11], 其中居里温度 T_c 的测量结果表明, 在 15 at% Ni 左右有异常现象。但上述 Fe-Ni 基系列合金的超精细参量随 Ni 含量的变化关系及是否有类因瓦特性未见报道。本工作对 $\text{Fe}_{81-x}\text{Ni}_x\text{Si}_{1.5}\text{B}_{1.5}\text{C}_2$ 系列非晶态合金, 研究了穆斯堡尔谱、超精细场、同质异能移位随 x 的变化; 讨论了外加磁场与低温的外界条件对磁有序的影响; 还探讨了非晶态 TM-M 合金的微观结构、电子结构。

二、实验方法

坡莫合金 $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$, 非晶态 $\text{Fe}_{81-x}\text{Ni}_x\text{Si}_{1.5}\text{B}_{1.5}\text{C}_2$ ($x = 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35$) 系列

合金分别由北京钢铁研究总院和上海钢铁研究所提供,呈薄带形状,非晶态合金采用单辊急冷法制备的。

在电磁驱动的等加速穆斯堡尔谱仪上测量穆斯堡尔谱,放射源为 $^{57}\text{Co}(\text{pd})$, 25mCi 。外加磁场在样品薄带平面内,且垂直于 γ 射线方向,均在室温下测量穆斯堡尔谱,所测得的穆斯堡尔谱根据 Hesse 法^[12]在 IBM PC/XC 微机上进行拟合。 $x = 5, 15, 25, 35$ 样品的磁化强度由北京大学物理系利用提拉法测得的。

三、结果与分析

图 1 给出 A_{10}, A_{20}, A_{30} 和 H_{10}, H_{20}, H_{30} (其中 A_x, H_x 分别表示 Ni 含量等于 x 的非晶态 $\text{Fe}_{81-x}\text{Ni}_x\text{Si}_{3.5}\text{B}_{13.5}\text{C}_2$ 合金在室温和外加磁场 0.4 T 下的系列样品; A_{50}, H_{50} 表示坡莫合金 $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ 的样品)的穆斯堡尔谱,从图 1 中看到,未加磁场时的穆斯堡尔谱是一条相互交迭的标准六线谱,而外加横向磁场后,第二、五条谱线的强度明显增加,且第一、六条谱线有明显的分裂,这意味着样品内部存在两种磁性 Fe 原子。而正是由于非晶态材料的化学配位长程无序和拓扑无序才致使非晶态铁磁体的内磁场分散性增强,穆斯堡尔谱的交迭增加。

表 1 系列样品的穆斯堡尔谱的第二条谱线与第一条谱线的强度比及超精细参量

| 样 品 | $A_{2,5}/A_{1,6}$ | $\theta(0)$ | 同质异能移位 $\delta_{1,6}(10^{-2}\text{m/s})$ | 平均内磁场 \bar{H}_{int} ($1/4\pi \times 10^6 \text{A/m}$) | $H_{\text{M}} (1/4\pi \times 10^6 \text{A/m})$ | |
|--|-------------------|-------------|---|---|--|-----------------|
| | | | | | H_{I} | H_{II} |
| A_5 | 1.00 | 68 | 0.073 | 250 | 276 | |
| A_{10} | 0.95 | 66 | 0.087 | 246 | 250 | |
| A_{15} | 1.00 | 68 | 0.090 | 245 | 247 | |
| A_{20} | 1.18 | 76 | 0.073 | 243 | 255 | |
| A_{25} | 1.00 | 68 | 0.106 | 247 | 255 | |
| A_{30} | 1.00 | 68 | 0.122 | 242 | 240 | |
| A_{35} | 1.17 | 75 | 0.116 | 235 | 240 | |
| H_5 | 1.41 | / | 0.063 | 256 | 244 | 274 |
| H_{10} | 1.62 | / | 0.098 | 251 | 222 | 270 |
| H_{15} | 1.33 | 88 | 0.113 | 246 | 256 | |
| H_{20} | 1.60 | / | 0.130 | 252 | 236 | 268 |
| H_{25} | 1.70 | / | 0.132 | 253 | 235 | 267 |
| H_{30} | 1.32 | 84 | 0.110 | 242 | 233 | 266 |
| H_{35} | 1.32 | 84 | 0.129 | 236 | 231 | 266 |
| A_{50} ($\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$) | 1.04 | 70 | 0.035 | 302 | 308 | |
| H_{50} | 1.14 | 74 | 0.025 | 304 | 314 | |

注: 同质异能移位相对于 $\alpha\text{-Fe}$ 。

根据穆斯堡尔谱学原理^[13], γ 射线与原子磁矩取向的平均夹角为

$$\bar{\theta} = \arcsin \left[\frac{3/2 A_{2,5}/A_{1,6}}{1 + 3/4 A_{2,5}/A_{1,6}} \right]^{1/2} \quad (1)$$

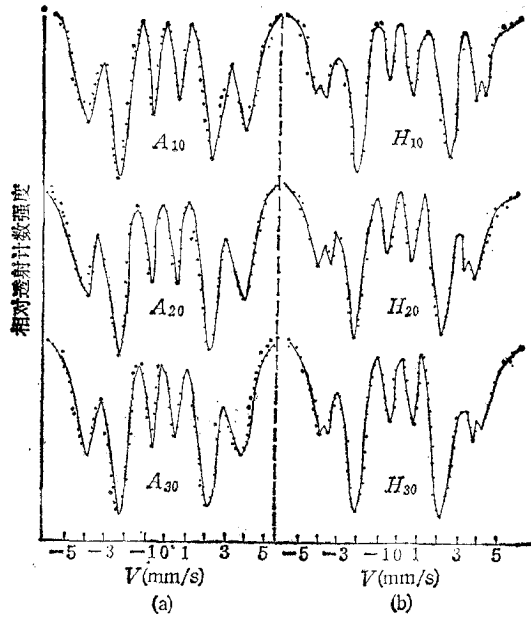


图1 (a) A_{10}, A_{20}, A_{30} 的穆斯堡尔谱; (b) H_{10}, H_{20}, H_{30} 的穆斯堡尔谱

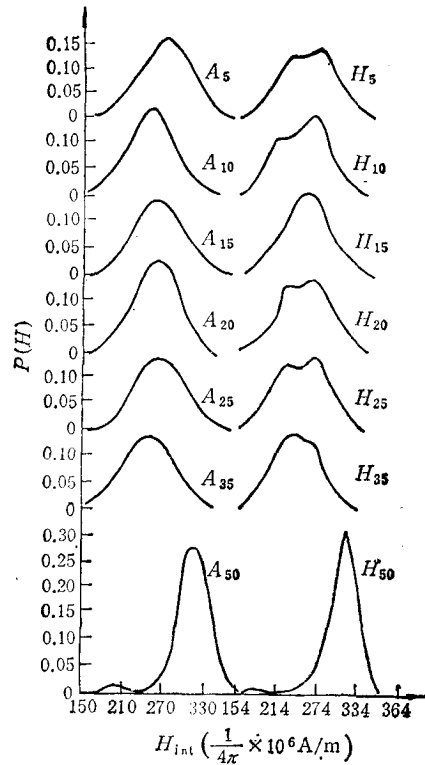


图2 A_x 和 H_x 的超精细场分布 $P(H)$ 曲线

许多作者曾用(1)式估计磁矩的平均取向^[8,14], 我们利用(1)式算得 $\bar{\theta}$ 列于表1, 发现外加磁场后, 坡莫合金的 $\bar{\theta}$ 变化不大, 但非晶态合金的变化很大, 部分样品甚至出现了 $\sin \bar{\theta} > 1$ 的情况, 这说明该公式在估计 $\bar{\theta}$ 时存在较大的偏差, 尤其对外加磁场后的非晶样品已不再适用。当然从表1中给出的各样品外加磁场前后的 $A_{2,5}/A_{1,6}$ 的变化可以看到, 外加磁场后磁矩分布趋向于平行外加磁场方向。

金明芝等人^[2]在研究殷钢 Fe-Ni 合金时, 发现在室温下 $P(H)$ 有双峰存在, 且在 32 at% Ni 时有反常现象, 32 at% Ni 样品的 $P(H)$ 为单峰。在非晶态 Fe-Ni 基合金研究时, 如图 2 的实验结果表明, 外加磁场后的超精细场分布与 Fe-Ni 殷钢是很相似的, $P(H)$ 也有极为明显的双峰分布, 且随着 x 的增加高场部分的几率由大变小逐步向左移动, 低场部分的几率由小变大也向左移动; 把图 3, 图 4 所给出的 $\bar{H}_{int}, \delta_{is}$ 随 x 的变化与文献 [2] 的结果进行比较, 发现它们的规律也是很相似的。所不同的是非晶态 Fe-Ni 基合金在 $x = 15$ 存在反常现象, 且 $x = 20, 25$ 时高低场的几率几乎相等。从以上的实验结果及比较表明: 非晶态 Fe-Ni 基合金和殷钢一样存在着两种不同配位涨落形成的磁性铁原子, 富 Fe 对应于高场, 贫 Fe 对应于低场部分: TM-M 非晶态合金的微观结构采用 Gaskell 等人^[4-6]提出的局域配位模型较为合理的, 而且非晶态和晶态合金可能具有相似的局域配位结构。但是, 由于非晶态合金中类金属的存在及其结构、化学配位的长程无序性, 又有其独特的性质, 尤其是类金属原子起着重要的作用, 这已被许多实验所证

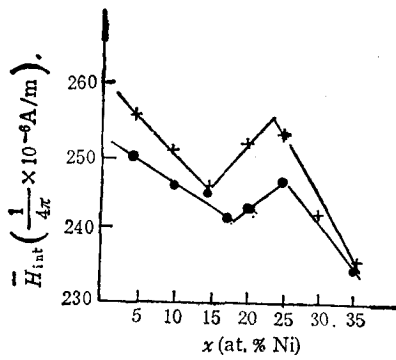


图3 平均超精细场 \bar{H}_{int} 随 x 的变化
+表示 H_x 样品

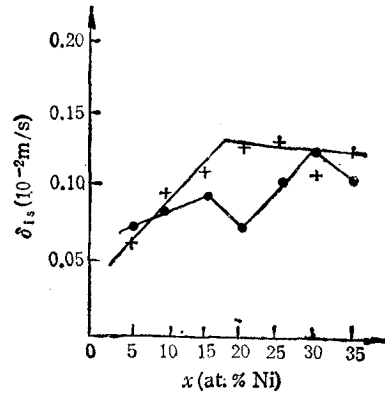


图4 同质异能移位 δ_{is} 随 x 的变化
+表示 H_x 样品

实^[8,10,14]

我们研究了非晶态 Fe-Ni 基样品的比饱和磁化强度 δ 随 x 的变化规律, 如图 5 所示, 也发现 x 等于 15 为异常点. Chien 和 Becker 等人^[9,10,15] 在研究 $Fe_{80-x}Ni_xB_{20}$, $Fe_{80-x}Ni_xP_{14}B_6$ 的居里温度 T_c 随 x 的变化关系时, 同样发现 $x < 15$ 和 $x > 15$ 的 T_c-x 的斜率不同, 这表明 x 大约等于 15 为异常点.

综合上述的穆斯堡尔谱、居里温度、磁化强度的研究, 我们认为非晶态 Fe-Ni 基合金中有类因瓦特征, 在 $x = 15$ 时存在异常现象.

文献 [2] 所测的 Fe-Ni 合金在室温下 $P(H)$ 有双峰分布, 而非晶态 Fe-Ni 基合金在室温下 $P(H)$ 并不存在双峰 (如图 2), 但在外加磁场后 $P(H)$ 有明显的双峰存在. Chien 等人^[16] 认为在低温下, Fe-B 合金的平均超精细相互作用对是否为晶态或非晶态影响并不十分明显, 而主要依赖于 Fe 原子浓度. Franke 等人^[3] 在研究 $Fe_{80}Ni_{20}B_{20}$ 的穆斯堡尔谱时, 发现外加纵向磁场和低温条件对穆斯堡尔谱有相同的影响, 它们都使得第二、五谱线明显下降. 综上所述, 我们提出: 低温和外加磁场对 Fe 原子的磁性影响是一致的, 它们都提高了磁有序, 前者减少了由于热激发而使原子磁矩发生热进动的剧烈程度, 后者主要是因外加磁场而使原子磁矩被磁化; 在低温和外加磁场下非晶态 Fe-Ni 基和晶态 Fe-Ni 合金有相似的磁性质, 它们主要依赖于 Fe, Ni 原子的浓度. 这些结论与 Wesselinowa^[17] 在研究铁磁半导体 $CdCr_2Se_4$ 时所建立的 s-d 模型的理论相一致, s-d 模型的计算结果是: 横向磁振子阻尼随外磁场增加而减小, 随温度的下降而减小, 即外加磁场和低温对磁的作用是相似的.

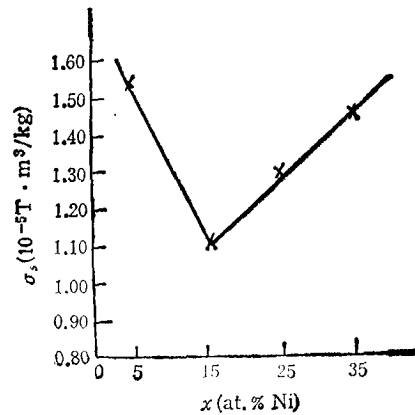


图5 非晶态 $Fe_{81-x}Ni_xSi_{3.5}B_{13.5}C_2$ 的比饱和磁化强度 δ_s 随 x 的变化曲线

非晶态 TM-M 合金的电子结构已有不少的研究, 建立了许多模型. 由于类金属原子与金属原子有强的键合作用及过渡金属的 3d 电子能带结构比较接近, 我们认为采用

类金属与过渡金属原子间的键合作用、过渡金属原子间的转移效应^[18-21]是比较合理的。这和黄胜涛^[6]根据X射线分析提出的关于异类原子共价结合、金属原子金属结合的结论是一致的；最近，Stadnik^[22]测量了非晶态样品 $\text{Ni}_{77}\text{Si}_{10}\text{B}_{13}$ ， $(\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.9})_{77}\text{Si}_{10}\text{B}_{13}$ ， $(\text{Fe}_{0.9}\times\text{Ni}_{0.1})_{77}\text{Si}_{10}\text{B}_{13}$ 的 Ni 原子磁矩分别为 0, $0.38 \mu_B$, $0.65 \mu_B$ ，而纯金属 Ni 原子的磁矩为 $0.6 \mu_B$ ，结果也很好地支持了上述的电子结构模型。采用以上的电子结构模型可以较好地解释实验现象。把表 1 和图 2 给出的非晶态合金与 $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金的结果进行比较，可以看到，加入类金属后非晶态合金的平均内磁场显著下降、同质异能移位明显提高、超精细场分布展宽，这是由于非晶态合金中许多 Fe 原子处于低自旋的成键状态，从而 3d 电子净自旋降低，对内层 s 电子的交换极化效应大大减弱。图 2 $P(H)$ 的比较表明，随着 Ni 配比的增加，贫 Fe (富 Ni) 所对应的低场峰分布几率逐步由小变大，峰位逐步变小；图 3，图 4 较好地给出非晶态 Fe-Ni 基合金中 Fe 原子的 \bar{H}_{in} 随 x 增加而减少， δ_{is} 随 x 的增加而增加的趋势，且两者基本相对应 (除了 x 为 15—20 有奇变外)，它们表明 Fe 原子核中心处 s 电子的几率 $|\phi_s(0)|^2$ 随 x 的增加而减少，这和 Lin 等人^[48]研究非晶态 Fe-Cr 基合金的 \bar{H}_{in} ， δ_{is} 随 Cr 含量的增加而减少的结果刚好相反。上述现象是由于随着 Ni 含量的增加，富 Ni 原子团所占比例逐步增加，且 Ni 原子有部分电子转移到 Fe 原子处于低能态的向下自旋态，其结果使 Fe 原子的净自旋减少，对内层 s 电子的极化减弱， $|\phi_s(0)|^2$ 减少， δ_{is} 增加， \bar{H}_{in} 下降。对 Fe-Cr 基非晶态合金，电子则是以相反方向转移，即从 Fe 原子转移到 Cr 原子，故有相反的结果。值得注意的是，当外加磁场后，平均超精细场普遍提高，我们认为可能是下列因素影响的结果。第一，由于非晶态合金中过渡金属原子格点局域环境的差异，原子磁矩常常偏向于非共线而具有一定的分布^[23]，所以，外加磁场后，原子磁矩将被磁化，其结果使内磁场增加。第二，Fe 原子核处内磁场主要贡献是原子实中被 3d 电子极化的内层 s 电子的费密接触场^[49]，外加磁场使 3d 电子的上、下自旋分裂，导致净自旋增加， \bar{H}_{in} 增加。第三，外加磁场后将影响过渡金属原子间的磁相互作用，其结果有利于自旋的平行排列、 \bar{H}_{in} 的增加。

四、结 论

1. 非晶态 Fe-Ni 基合金存在两种铁磁态的局域配位结构，高场态对应于富 Fe，低场态对应于贫 Fe；在 x 等于 15 左右有异常现象，且可能具有类殷钢(因瓦)特性，这一特性还有待于实验和理论的进一步证实。

2. 非晶态 Fe-Ni 基合金适用于“s-d”模型。外加磁场和低温的条件对磁的有序性有相同的效果，它们都会导致非晶态和晶态合金具有类似的平均超精细相互作用。

3. 非晶态 TM-M 合金采用局域配位模型描述微观结构，用类金属的键合作用和金属原子的转移效应建立电子结构模型是比较合理的。

作者衷心感谢北京钢铁研究总院和上海钢铁研究所提供样品以及北京大学物理系帮助进行磁测量。

[1] G. Dumpich *et al.*, *J. Magn. Magn. Mat.*, 67(1987), 55.

- [2] 金明芝等, 物理学报, **7**(1983), 947.
- [3] R. Window, *J. Appl. Phys.*, **44**(1979), 2853.
- [4] I. Vincze *et al.*, *Phys. Rev.*, **B21**(1980), 937.
- [5] P. H. Gaskell, *J. Phys. C.*, **12**(1978), 4337.
- [6] 黄胜涛, 物理, **1**(1986), 39.
- [7] 许裕生等, 物理学报, **7**(1987), 902.
- [8] H. Franke *et al* *IEEE Trans. on Magn.*, Mag-14(1978), 952.
- [9] J. J. Becker *et al.*, *IEEE Trans. on Magn.*, Mag-13(1977), 988.
- [10] C. L. Chien *et al.*, *Solid State Commun.*, **28**(1978), 645.
- [11] R. J. Pollard, *Phys. Rev.*, **B1**(1985), 7455.
- [12] J. Hesse, A. Rubartsch, *J. Phys. E.*, **7**(1974), 526.
- [13] 夏元复等, 穆斯堡尔效应及其应用, 原子能出版社, 第一版, (1984), 第三章.
- [14] T. Methasiri *et al.*, *Physica*, **133B**(1985), 37.
- [15] C. L. Chien *et al.*, *Solid State Commun.*, **24**(1977), 231.
- [16] C. L. Chien *et al.*, *Phys. Rev.*, **B20**(1979), 283.
- [17] J. M. Wesselinowa, *J. Phys. C.*, **20**(1987), 4639.
- [18] S. T. Lin *et al.*, *J. Phys. F.*, **17**(1987), 1231.
- [19] 林肇华等, 福建师范大学学报, 待发表.
- [20] K. Yamauchi *et al.*, *J. Phys. Soc. Japan*, **39**(1975), 541.
- [21] D. Musser *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **50**(1979), 7659.
- [22] Z. M. Stadnik, *Phys. Rev.*, **B16**(1987), 8740.
- [23] 金吉敬等, 物理学进展, **3**(1987), 264.

MÖSSBAUER STUDY OF AMORPHOUS Fe-Ni-MET FERROMAGNET

HUANG ZHI-GAO LIN ZHAO-HUA

(Department of Physics, Fujian Teacher's University, Fuzhou)

ABSTRACT

In this paper, the Mossbauer spectra of amorphous $\text{Fe}_{81-x}\text{Ni}_x\text{Si}_{3.5}\text{B}_{13.5}\text{C}_2$ ($x = 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35$) alloys and crystalline $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ are studied at room temperature and under external magnetic field. The hyperfine interaction parameters and hyperfine field distribution curves were obtained with the fitting spectrum method. The results indicated that there are two magnetic states of iron atom and Inver-like characteristic in amorphous Fe—Ni—Met alloys. Anomalous phenomena at about 15 at % Ni in Fe—Ni—Met alloys was revealed. It was suggested that the conditions of external magnetic field and low temperature have the similar effect on the ordering of magnet. In the sometime, the mechanism of hybridization of the Fe 3d hand with the metalloid valence orbitals and the electron transfer between transition metals was used to explain the experimental results for the amorphous transition metals (TM)—metalloid (Met) alloys.