

# $Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{1-x}Al_x)_{1.95}$ 合金的自旋重取向 和穆斯堡尔 \*

郑小平<sup>1,2)</sup> 张佩峰<sup>2)</sup> 范多旺<sup>2)</sup> 李发伸<sup>3)</sup> 成昭华<sup>4)</sup> 沈保根<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>( 兰州师范高等专科学院 兰州 730070 )

<sup>2)</sup>( 兰州交通大学光电技术与智能控制教育部重点实验室 兰州 730070 )

<sup>3)</sup>( 兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室 兰州 730000 )

<sup>4)</sup>( 中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室 北京 100080 )

( 2004 年 5 月 20 日收到 2004 年 6 月 25 日收到修改稿 )

系统研究了室温和 77K 温度时  $Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{1-x}Al_x)_{1.95}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35$ ) 合金中金属 Al 替代 Fe 对自旋重取向和穆斯堡尔谱的影响。结果发现,  $Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{1-x}Al_x)_{1.95}$  合金的易磁化方向随成分和温度在 {110} 面逐渐偏离了立方晶体的主对称轴, 即自旋重取向。室温下, 当  $x = 0.15$  时,  $Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{1-x}Al_x)_{1.95}$  合金中出现了少量非磁性相;  $x > 0.15$  时, 合金完全呈顺磁性, 而 77K 温度下,  $x = 0.2$  时合金仍然呈磁性相。在室温和 77K 温度时, 超精细场  $H_{hf}$  均随 Al 元素的增加而减小, 而同质异能移  $I_s$  随 Al 元素的增加而增加, 四极劈裂  $Q_s$  随 Al 含量呈无规律的变化。

关键词: 立方 Laves 相, 自旋重取向, 穆斯堡尔谱

PACC: 7580

## 1. 引 言

三元稀土-铁合金  $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$  是一种高性能超磁致伸缩材料, 商业上俗称 Terfenol-D, 具有巨磁致伸缩和低磁晶各向异性<sup>[1]</sup>, 在超声传感器和微动致动器等领域得到广泛应用。然而, 这种材料尚存在一些不利特性, 如低拉伸韧性、易碎性、低电阻率和相对高的饱和场, 目前已有许多研究报道了替代效应对  $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$  磁性和磁致伸缩性能的影响, 如 Mn, Co, Ni, Ga, Al, B, Si 等<sup>[2-10]</sup> 替代 Fe。

关于三元立方 Laves 相合金  $R_x^1R_{1-x}^2Fe_2$  ( $R^1$ ,  $R^2$  为稀土元素) 的穆斯堡尔谱结果已有许多报道<sup>[11-13]</sup>。这类合金具有相同的晶体结构, 由于易磁化轴相对于晶胞晶轴的取向不同, 它们的穆斯堡尔谱有几种类型: 线是强度比为 3:1 的两套六线峰的叠加, 正如  $YFe_2$ ,  $TbFe_2$ ,  $ErFe_2$  的情形; 易磁化轴沿着第三主轴 [110]<sup>[14]</sup>; 易磁化轴平行于 [100] 轴时, 晶胞中

所有铁原子是等价的, 谱线是一套简单的六线峰, 正如对  $HoFe_2$  和  $DyFe_2$  的观察; 易磁化轴平行于 [111] 方向时, 铁原子具有两个磁不等价位, 铁原子数比为 3:1, 相应的谱时, 两个磁不等价位上的铁原子数比是 2:2, 产生两套强度比为 1:1 的六线重叠谱线, 低温下的  $SmFe_2$  谱就是如此。另外, Atzmony 和 Dariel 等人<sup>[15]</sup> 还讨论了  $R_x^1R_{1-x}^2Fe_2$  合金中非主立方对称轴易磁化方向 [uv0] 和 [uuu] , 相应不等价位上的铁原子数比分别是 1:1, 1:1:2, 他们运用唯象理论和单离子模型证实并预言了这些易磁化轴的存在。

对于  $Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{1-x}T)_{1.95}$  ( $T = Mn, Co, Ni, Ga, Al, B, Si, \dots$ ) 合金, 当 Fe 元素被其他元素替代时, 由于 Fe 和 T 原子在过渡金属子晶格上的随机分布导致超精细场存在一个范围, 因此, 合金的谱线变得异常复杂。

尽管有关  $R_x^1R_{1-x}^2Fe_2$  合金的早期穆斯堡尔研究已经完成, 但是, 早期的工作并未涉及到因 Al 替代而导致的  $Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{1-x}Al)_{1.95}$  合金的穆斯堡尔谱。

\* 兰州交通大学“青蓝”人才计划, 光电技术与智能控制教育部重点实验室开放基金(批准号: K040101) 和中国博士后科学基金(批准号: 18637) 资助的课题。

† E-mail: zhengxp@lzu.edu.cn and zpf519@sina.com

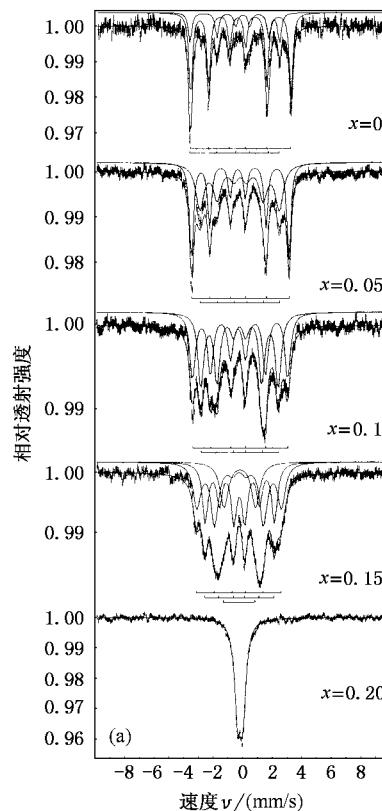
的复杂特性。本文系统研究了室温和 77K 温度时金属 Al 替代 Fe 对  $Tb_{0.3} Dy_{0.7} (Fe_{1-x} Al_x)_{1.95}$  合金的自旋重取向和穆斯堡尔谱的影响。

## 2. 实验细节

将高纯金属 Tb, Dy, Fe 和 Al (Tb, Dy :  $\omega_{at} = 99.98\%$ , Fe, Al :  $\omega_{at} = 99.99\%$ ) 等原料, 按不同配比置于非自耗电弧炉中, 在高纯氩气氛下, 对样品反复熔炼六次。熔炼过程中加入过量稀土金属 Dy, 可以补偿蒸发损失, 同时避免了其他相的出现。在 900°C—1000°C 退火热处理 50h, 最后制备成  $Tb_{0.3} Dy_{0.7} (Fe_{1-x} Al_x)_{1.95}$  合金样品。

用 X 射线衍射仪 Rigaku D/max-2400 进行物相结构分析, 测量中由单色器得到单一的  $CuK\alpha$  特征辐射。由应用软件 Powdercell 计算出样品的晶格常数。

穆斯堡尔测量在标准等加速透射谱仪上进行, 放射源为  $^{57}Co$ , 先将样品在丙酮中研磨成细粉末, 然后与真空脂混合, 放在样品架上进行测量。使用最小二乘法拟谱程序对实验谱线进行拟合。



## 3. 测量结果与讨论

所有均匀化的  $Tb_{0.3} Dy_{0.7} (Fe_{1-x} Al_x)_{1.95}$  合金样品经 XRD 分析确定为单相<sup>[6]</sup>, 表明样品具有  $MgCu_2$  型 Laves 相结构。由于  $Al^{3+}$  离子半径比  $Fe^{3+}$  的小, 晶格常数  $a$  随 Al 含量  $x$  的增多而增大<sup>[7]</sup>, 这与  $Tb_{0.3} Dy_{0.7} (Fe_{1-x} Co_x)_2$  和  $Tb_{0.3} Dy(Fe_{1-x} Be_x)_2$  的情形相似<sup>[8,9]</sup>, 遵循 Vegard 线性关系。

图 1(a)(b) 分别是  $Tb_{0.3} Dy_{0.7} (Fe_{1-x} Al_x)_{1.95}$  合金室温和 77K 下的穆斯堡尔谱, 图中实线是经最小二乘法拟合后的理论结果, 虚线是实验谱。由图 1 可以看出: 谱线相当复杂, Al 含量不同谱线有不同特征。由图 1(a) 可见,  $Tb_{0.3} Dy_{0.7} Fe_{1.95}$  合金的穆斯堡尔谱可用强度比为 3:1 的两套六线亚谱拟合, 表明其易磁化方向为 [111]。由于 Al 原子随机分布于 Fe 原子晶格上, 造成了超精细场的宽化。随着 Al 含量的增加, 自旋重新取向, 谱线有所改变, 不同 Al 含量下, 各谱线的亚谱强度比分别是 3:1 ( $x = 0$ ), 2:2 ( $x = 0.05$ ), 2:2 ( $x = 0.1$ ), 2:2 ( $x = 0.15$ ), 表明易磁化

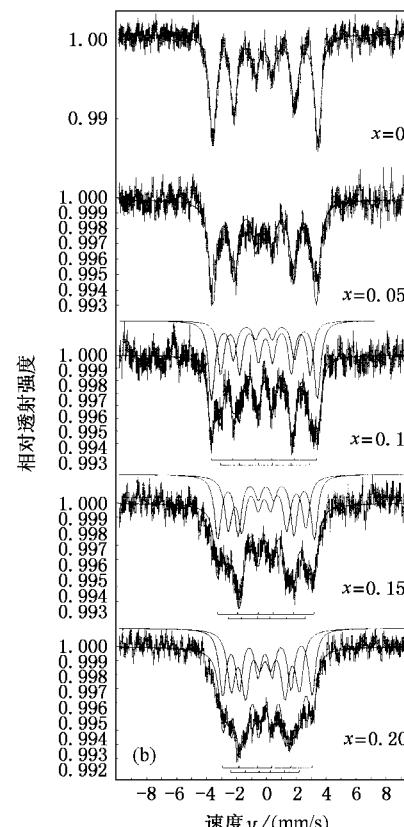


图 1 合金室温和 77K 的穆斯堡尔谱图 (a) 室温 (b) 77K

轴方向发生转动,Al 替代 Fe 使易磁化轴在 {110} 面逐渐偏离了立方晶体的主对称轴,从而引起宏观磁致伸缩的降低。替代量  $x = 0.15$  时,拟合结果表明,有约 15% 的 Fe 呈顺磁相,绝大部分 Fe 仍是铁磁相,易磁化轴方向为 [110],该成分点合金发生部分磁相变。替代量高达 0.2 时,谱线是双峰谱,说明该成分合金室温下是顺磁相。室温穆斯堡尔谱与磁致伸缩测量<sup>[6]</sup>的结果是一致的。

对比图 1(a) 和 (b),可以看到,室温和 77K 温度的穆斯堡尔谱图有很大差别,表明易磁化轴随温度也发生了转动。由图 1(b) 可见,77K 温度下,Al 替代量  $x \leq 0.05$  合金的谱线可以拟合成一套六线谱,说明易磁化方向可能沿 [100] 轴。Al 替代量增加到  $x \geq 0.1$ ,谱线变得非常复杂,表明易磁化方向有所变化。综上所述, $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{0.95}$  合金的易磁化方向随成分和温度在 {110} 面逐渐偏离了立方晶体的主对称轴,发生微小的转动,即自旋重取向。易磁化轴的转动影响了  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{0.95}$  合金的磁致伸缩及其他宏观物理特性<sup>[5]</sup>。

尽管  $\text{Re}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  的各向异性主要取决于稀土离子与晶场的相互作用,但铁离子和铝离子对各向异性也有较小的贡献,这一贡献影响了晶场相互作用,Al 原子替代 Fe 原子所引起的品格常数变化也间接对晶场互作用产生影响<sup>[6]</sup>。因此, $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{0.95}$  系统中自旋重取向归因于晶场相互作用的变化和 Al 离子所引入的交换劈裂。

表 1 列出解析  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{0.95}$  合金室温和 77K 穆斯堡尔谱的超精细场  $H_{hf}$ 、同质异能移  $I_S$ 、四极劈裂  $Q_S$  及其平均值。

从表 1 可见,室温和 77K 温度下的超精细场  $H_{hf}$  均随 Al 元素替代量的增加而减小。通常认为,超精细场主要与原子核周围的局域电子环境有关,有三种来源<sup>[17]</sup>:

$$H_{hf} = H_C + H_L + H_D, \quad (2)$$

其中  $H_C$  来自 Fermi 接触作用,即所谓的 Fermi 接触场;  $H_L$  来自电子轨道角动量与原子核的自旋之间的耦合,称为轨道场;而  $H_D$  则来自核自旋与外层电子自旋密度矩的相互作用,称为偶极场。一般主要考虑磁性固体最重要的 Fermi 接触场对超精细场的作用。由穆斯堡尔和 NMR 实验<sup>[18]</sup>得知,超精细场  $H_{hf}$  与 Fe 磁矩成正比,即

$$H_{hf} = \alpha \cdot \mu_{\text{Fe}}, \quad (3)$$

其中  $\alpha$  为常数,  $\mu_{\text{Fe}}$  为合金中 Fe 的磁矩。可见,在铁磁性成分范围内,随 Al 元素替代量增加,合金中 Fe 磁矩下降。由于稀土和过渡金属亚点阵磁矩反铁磁耦合,从而使合金的总磁化强度增加,这与磁性测量的结果是一致的。与此同时,我们注意到,77K 超精细场  $H_{hf}$  比室温的要大,这一点不难理解,低温下 Fe-Fe 交换作用增强,合金中 Fe 磁矩增大,超精细场  $H_{hf}$  必然增大。

穆斯堡尔谱的同质异能移  $I_S$  反映共振谱线的移动,它由有限体积的核点荷分布与核外电子密度

表 1  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{0.95}$  合金室温和 77K 的超精细参数  $H_{hf}$  ( $\pm 80\text{kA/m}$ ),  $I_S$  ( $\pm 0.039\text{mm/s}$ ),  $Q_S$  ( $\pm 0.039\text{mm/s}$ )

室温	$H_{hf}$			$I_S$			$Q_S$		
	( I )	( II )	ave	( I )	( II )	ave	( I )	( II )	ave
0.00	189.4	212.5	206.7	-0.263	-0.293	-0.286	-0.275	0.105	0.013
0.05	168.0	206.3	187.2	-0.226	-0.254	-0.240	-0.021	0.08	0.030
0.10	163.7	201.3	182.5	-0.211	-0.245	-0.228	-0.003	0.072	0.035
0.15	146.4	178.7	162.6	-0.191	-0.205	-0.198	0.016	-0.000	0.008
77K	$H_{hf}$			$I_S$			$Q_S$		
x	( I )	( II )	ave	( I )	( II )	ave	( I )	( II )	ave
0.00			219.3			-0.133			0.038
0.05			216.0			-0.127			0.014
0.10	208.2	202.9	205.6	-0.320	0.077	-0.121	-0.014	0.123	0.055
0.15	201.8	162.1	181.9	-0.037	-0.065	-0.051	0.002	0.092	0.047
0.20	186.7	142.5	164.6	-0.034	-0.103	-0.068	0.078	0.007	0.043

注:( I ) ( II ) 代表两种磁不等价晶位, ave 表示平均值。

分布的电单极相互作用所产生. 同质异能移的大小与发射体  $S$  和吸收体  $A$  的原子核处的电子密度之差成正比, 即

$$I_s = \alpha \cdot (\rho_A(0) - \rho_S(0)), \quad (4)$$

其中  $\alpha$  为常数. 研究发现<sup>[19]</sup>, 在  $R\text{Fe}_2$  合金中, 影响同质异能移的主要因素有电荷转移和合金的体积变化. 这里体积( $V$ )的变化对同质异能移  $I_s$  的影响, 可以用  $\propto I_s \propto \ln V$  来估算, 其中  $V = a^3$ ,  $a$  为合金的点阵常数. 由表 1 可以看到, 同质异能移( $I_s$ )随 Al 元素替代量的增加而增大. 由本文实验数据, 计算得到  $\propto I_s \propto \ln V > 3$ , 而目前在高压实验中所获得的  $\propto I_s \propto \ln V$  的最大值仅为 1.8<sup>[19, 20]</sup>. 说明目前在实验中所观测到的由压力引起的体积变化而导致的最大  $I_s$  变化, 也不足以达到本实验所观察到的  $I_s$  变化. 这表明, 体积变化对同质异能移  $I_s$  影响不大, 而电荷转移是导致同质异能移  $I_s$  因 Al 元素替代而增加的主要原因. Al 元素的 p 电子可能转移到 Fe 的 3d 带, 使 3d 电子的屏蔽作用增强, 导致

$^{57}\text{Fe}$ 核周围 S 电子存在概率减小, 再加上合金体积的增大, 最终使同质异能移  $I_s$  增加. 四极劈裂  $Q_s$  随 Al 含量呈无规律的变化.

## 4. 结 论

对于四元合金  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{1.95}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$  和  $0.35$ ) 系统, 其穆斯堡尔谱的研究结果表明: 适量金属 Al 的引入 ( $x < 0.4$ ) 对晶体结构没有影响, 合金仍然保持  $\text{MgCu}_2$  型的立方 Laves 相结构  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{1.95}$  合金的易磁化方向随成分和温度在 {110} 面逐渐偏离了立方晶体的主对称轴;  $x = 0.15$  时合金中出现了少量非磁性相,  $x > 0.15$  时, 合金呈现顺磁态; 而 77K 温度下  $x = 0.2$  时合金仍然呈磁性相. 在室温和 77K 温度时的超精细场均随 Al 元素替代量的增加而减小, 而同质异能移随 Al 元素替代量的增加而增加, 四极劈裂随 Al 含量呈无规律的变化.

- [1] Clark A E 1980 *Ferromagnetic Materials* (Amsterdam, North-Holland) 1 531
- [2] Funayama T, Kobayashi T, Sakia I and Sahashi M 1992 *Appl. Phys. Lett.* **61** 114
- [3] Du J *et al* 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 489
- [4] Prajapati K *et al* 1993 *Appl. Phys.* **73** 6171
- [5] Zheng X P, Xue D S and Li F S 2001 *J. Lanzhou University* 37(4) 31 (in Chinese) 郑小平、薛德胜、李发伸 2001 兰州大学学报(自然科学版) 37(4) 31]
- [6] Zheng X P *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 922 (in Chinese) [郑小平等 2002 物理学报 **51** 922]
- [7] Zheng X P, Xue D S and Li F S 2002 *Hyperfine interaction* **142** 503
- [8] Shih J C *et al* 1999 *J. Magn. Magn. Mat.* **191** 101
- [9] Dhilsha K R and Rama K V S 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 1380
- [10] Prajapati K *et al* 1995 *IEEE. Trans. Magn.* **31** 3976
- [11] Atzmony U and Dariel M P 1973 *Phys. Rev. B* **7** 4220
- [12] Dublon G *et al* 1975 *Phys. Rev. B* **12** 4628
- [13] Atzmony U and Dariel M P 1974 *Phys. Rev. B* **10** 2060
- [14] Bowden G J, Bunbury D St P and Synder R E 1968 *J. Phys. C* **2** 1367
- [15] Atzmony U and Dariel M P 1976 *Phys. Rev. B* **13** 4006
- [16] Senthil Kumar M, Reddy K V and Rama K V S 1995 *Phys. Rev. B* **52** 6542
- [17] Zhang B F 1991 *Mössbauer Spectrum* (Tianjin Press) [in Chinese] 张宝峰 1991 穆斯堡尔谱学(天津出版社)]
- [18] Steiner W *et al* 1988 *Physical B* **149** 329
- [19] Williamson D L 1978 *Mössbauer Isomer Shifts*, Ed. By G. K. Shenoy and F. E. Wagner (North-Holland, Amsterdam) p 317

# Spin reorientation and Mössbauer effect studies on $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{1.95}$ alloys\*

Zheng Xiao-Ping<sup>1,2)</sup> Zhang Pei-Feng<sup>2)</sup> Fan Duo-Wang<sup>2)</sup> Li Fa-Shen<sup>3)</sup> Cheng Zhao-Hua<sup>4)</sup> Shen Bao-Gen<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Lanzhou Teachers College, Lanzhou 730070, China

<sup>2)</sup> Key Laboratory of Opto-Electronic Technology and Intelligent Control, Ministry of Education, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China

<sup>3)</sup> Key Laboratory for Magnetism and Magnetic Materials, Ministry of Education, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

<sup>4)</sup> State Key Laboratory of Magnetism, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China

(Received 20 May 2004; revised manuscript received 25 June 2004)

## Abstract

The effect of Al substitution for Fe on the spin reorientation and Mössbauer spectra of a series of  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{1.95}$  alloys ( $x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35$ ) at room temperature and 77K has been investigated systematically. The results indicate that the easy magnetization direction in the {100} plane deviates slightly from the main axis of symmetry, namely spin reorientation. A small amount of non-magnetic phase exists for  $x = 0.15$ , and the alloys become paramagnetism when  $x > 0.15$  at room temperature, but at 77K the alloys still remain to be magnetic phase even at  $x = 0.2$ . At room temperature and 77K, the hyperfine field decreases and the isomer shift increases with increasing concentration of Al, and the quadrupole splitting  $Q_S$  shows weak concentration dependence.

**Keywords** : cubic laves phase, spin reorientation, Mössbauer spectra

**PACC** : 7580

\* Project supported by the 'Qing Lan' Talent Engineering Funds of Lanzhou Jiaotong University, the Opening Foundation of the Key Laboratory of Optoelectronics Technology and Intelligent Control (Lanzhou University) Ministry of Education (Grant No. K040101) and the Science Foundation for Postdoctor of China (Grant No. 18637).