

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^{1,2)} 张佩峰²⁾ 范多旺²⁾ 李发伸³⁾ 成昭华⁴⁾ 沈保根⁴⁾

¹⁾ 兰州师范高等专科学校, 兰州 730070)

²⁾ 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)

³⁾ 兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室, 兰州 730000)

⁴⁾ 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}Fe₂ 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^[1], 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}Fe₂ 磁性和磁致伸缩性能的影响, 如 Mn, Co, Ni, Ga, Al, B, Si 等^[2-10] 替代 Fe.

关于三元立方 Laves 相合金 $R_1R_2^{1-x}Fe_2$ (R_1, R_2 为稀土元素) 的穆斯堡尔谱结果已有许多报道^[11-13]. 这类合金具有相同的晶体结构, 由于易磁化轴相对于晶胞品轴的取向不同, 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 YFe₂, TbFe₂, ErFe₂ 的情形, 易磁化轴沿着第三主轴 [110]^[14], 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 HoFe₂ 和 DyFe₂ 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 SmFe₂ 谱就是如此. 另外, Atzmony 和 Dariel 等人^[15] 还讨论了 $R_1R_2^{1-x}Fe_2$ 合金中非立方对称轴易磁化方向 [100] 和 [111], 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} ($T = \text{Mn, Co, Ni, Ga, Al, B, Si, ...}$) 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 $R_1R_2^{1-x}Fe_2$ 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 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{1.95}$ 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 ($\text{Tb, Dy}:\omega_{\text{at}}=99.98\% \text{ Fe, Al}:\omega_{\text{at}}=99.99\%$)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 $900^{\circ}\text{C}-1000^{\circ}\text{C}$ 退火热处理 50h,最后制备成 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{1.95}$ 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 $\text{CuK}\alpha$ 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 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{1.95}$ 合金样品经 XRD 分析确定为单相^[6],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^[7],这与 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ 和 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}(\text{Fe}_{1-x}\text{Be}_x)_2$ 的情形相似^[8,9],遵循 Vegard 线性关系.

图 1(a)(b)分别是 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{1.95}$ 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, $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.95}$ 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

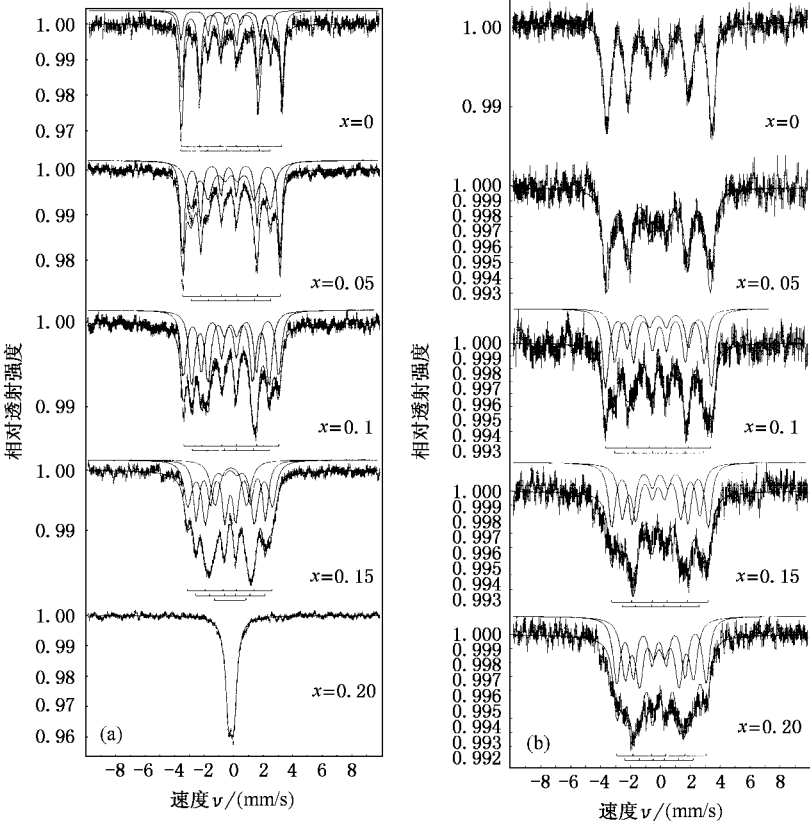


图 1 合金室温和 77K 的穆斯堡尔谱图 (a)室温 (b) 77K

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^[6]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 , $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{1.95}$ 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 ,发生微小的转动 ,即自旋重取向. 易磁化轴的转动影响了 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{1.95}$ 合金的磁致伸缩及其他宏观物理特性^[5].

尽管 $\text{Rd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 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^[16]. 因此 , $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{1.95}$ 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 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{1.95}$ 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^[17] :

$$H_{\text{hf}} = H_{\text{C}} + H_{\text{L}} + H_{\text{D}} , \tag{2}$$

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^[18]得知 ,超精细场 H_{hf} 与 Fe 磁矩成正比 ,即

$$H_{\text{hf}} = \alpha \cdot \mu_{\text{Fe}} , \tag{3}$$

其中 α 为常数 , μ_{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 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{1.95}$ 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
x									
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 α 为常数. 研究发现^[19],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 $\alpha(I_s)/\alpha(\ln V)$ 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 $\alpha(I_s)/\alpha(\ln V) > 3$,而目前在高压实验中所获得的 $\alpha(I_s)/\alpha(\ln V)$ 的最大值仅为 $1.8^{[19,20]}$. 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}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 $\text{Th}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{1.95}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$ 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 MgCu_2 型的立方 Laves 相结构 $\text{Th}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{1.95}$ 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. Langhou 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* (Tiajin 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. Wagne (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^{1,2)} Zhang Pei-Feng²⁾ Fan Duo-Wang²⁾ Li Fa-Shen³⁾ Cheng Zhao-Hua⁴⁾ Shen Bao-Gen⁴⁾

¹⁾ Lanzhou Teachers College, Lanzhou 730070, China)

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

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

⁴⁾ 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 quadruple 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 Opto-electronics Technology and Intelligent Control (Lanzhou University), Ministry of Education (Grant No. K040101) and the Science Foundation for Postdoctor of China (Grant No. 18637).