

PdAu₂₅Fe₂₁ 和 PdAu₂₄Fe₂₁Al₄ 合金 反常电磁特性的研究

何 华 春

(冶金工业部贵金属研究所, 昆明)

1982 年 3 月 16 日收到

提 要

PdAu₂₅Fe₂₁ 和 PdAu₂₄Fe₂₁Al₄ 合金(以下简称 PdAuFe, PdAuFeAl) 分别在临界温度 500℃ 和 550℃ 产生无序—有序转变。有序相是典型的 Cu₃Au 型结构。有序化时合金由铁磁体转变为反铁磁体, 电导率和磁化率大大减小, 热电势改变符号。研究表明, 合金反常的电磁特性起因于原子的有序排列和 *d* 带电子能态的变化。

一、引 言

PdAuFe 和 PdAuFeAl 合金经过适当热处理后由无序转变为有序。不同于一般的超结构, 有序化时产生性能跃变: 电阻率增加 3—4 倍, 高达 $220\mu\Omega \cdot \text{cm}$; 热电势由负变为正; 磁化率和居里温度显著下降, 铁磁性消失。因此, 探讨这些奇异的反常现象是很有意义的。人们已经注意到 PdAuFe 的电磁行为^[1-3], 对改进的 PdAuFeAl 合金的研究尚未见报道。

本文应用电阻、热电势、磁性测量、X 射线和电子衍射方法研究了无序—有序转变对两种合金性能的影响, 探讨了电磁性能反常的原因。

二、试 样 制 备

选取电阻率很高电阻温度系数接近于零的合金成分 (at %): 25Au, 21Fe, 余量 Pd; 24Au, 21Fe, 4Al, 余量 Pd。组元纯度大于 99.9%, 炉料置于氧化锆坩埚内, 高真空充氩气, 高频感应熔化。PdAuFe 的高温淬火组织是单相固溶体, 有良好的加工性, 容易制成细丝和薄片。PdAuFeAl 也是单相固溶体, 但它的铸态组织是粗大的柱状结晶, 很难加工, 需要采取特殊手段才能加工成材。

合金性能与加工和热处理工艺有关, 本试验选取无序和有序两种状态。无序试样是用冷加工方法得到的, 即将再结晶试样进行冷拔或冷轧, 断面缩减率大于 70%。上述冷加工试样适当退火就变成有序态, 对 PdAuFe 在 500℃ 退火 24h 以上慢冷, 对 PdAuFeAl 在 850℃ 退火 30min 空冷。试样的各种热处理均在氢气保护下进行。

合金热电性能按中华人民共和国国家标准 G1424-78, YB930~933-78^[4] 进行测量。

三、合金性能

1. 电阻与温度的关系

图 1 表示无序试样在连续升温 ($9^{\circ}\text{C}/\text{min}$) 和降温 ($6^{\circ}\text{C}/\text{min}$) 过程中的电阻相对变化。升温时电阻迅速上升到磁有序温度, 高于这个温度电阻继续增加, PdAuFe 和 PdAuFeAl 的电阻分别在 500°C 和 550°C 达到极大, 之后电阻急剧下降。降温时电阻随温度的降低而升高, PdAuFeAl 的电阻增加大于 PdAuFe 合金。

将无序 PdAuFe 和 PdAuFeAl 在不同温度分别保温 32h 和 10min 水淬, 然后测量室温电阻率。由图 1 可见, 在峰温前两种合金的电阻率随淬火温度的升高而迅速增加, 但峰温后就各不相同了。PdAuFe 的电阻率随温度上升显著下降, 而 PdAuFeAl 的电阻率仍继续平缓地增加。这表明, PdAuFe 合金在高温下的无序态可用淬火方法固定下来, 对 PdAuFeAl 合金由于相变速率非常之快, 用一般冷却方法不能阻止有序态的形成, 只能得到高的电阻率, 从而简化了热处理程序。

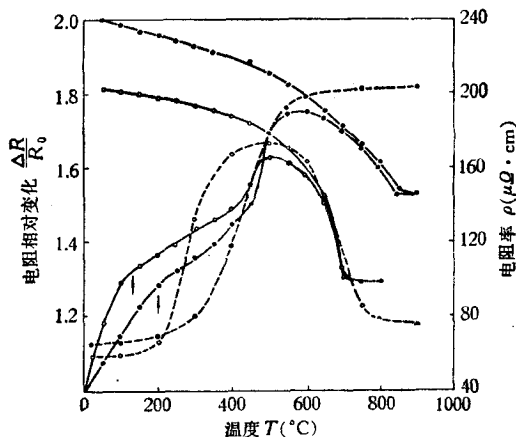


图 1 电阻与温度的关系

○为 PdAuFe; ●为 PdAuFeAl; ——为无序试样在升温 and 降温过程中的高温电阻变化;
---为无序试样在不同温度淬火后的室温电阻率; ↑为磁有序温度

2. 等温退火对电阻的影响

在等温退火过程中两种合金电阻的急剧变化发生在有序化早期阶段, PdAuFeAl 的电阻率比 PdAuFe 上升得更快(图 2), 它在 500°C 仅需 30min, 850°C 以上 2min 就可以达到很高的电阻率。PdAuFe 从无序向有序的转变很缓慢, 而且不稳定, 在 400°C 以下时效电阻波浪式地增加, 直到 24h 后才达到稳定状态(图 2 中 300°C 曲线)。

3. 范性形变对电阻的影响

将有序态试样进行冷加工, 测量电阻率与断面缩减率的关系, 结果示于图 3。有序合

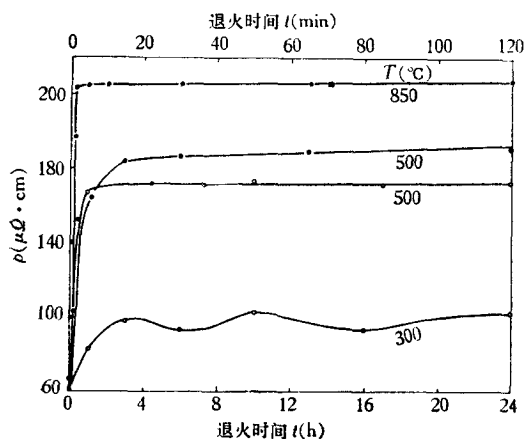


图2 等温退火曲线(原始试样是无序态)

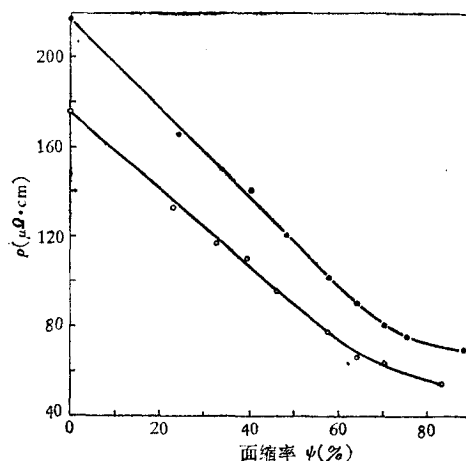
○ 为 PdAuFe ; ● 为 PdAuFeAl 

图3 形变对电阻的影响(原始试样是有序态)

○ 为 PdAuFe ; ● 为 PdAuFeAl

金经受范性形变时电阻率随形变量的增加线性下降,面缩率超过 70% 后电阻率变化不大。若把冷加工试样再退火,电阻率重新升高。

4. 热电势

从图 4 可以看出,无序 PdAuFeAl 对 Pt 热电势随温度升高增加较快,超过磁有序温度时增加减缓,同时热电势由负变为正,有序态的热电势均为正值。无序 PdAuFe 的热电势随温度的变化具有相同的趋向,热电势亦在磁有序温度附近改变符号。在等温退火过程中 PdAuFe 对 Cu 热电势开始由很低的负值陡然上升至正值,随后波浪式增加,直到 24h 后才达到平稳状态。热电势的波动意味着能量的起伏,需要经过一定时间的能量涨落方能使合金系的自由能处于低位,达到稳定的状态。

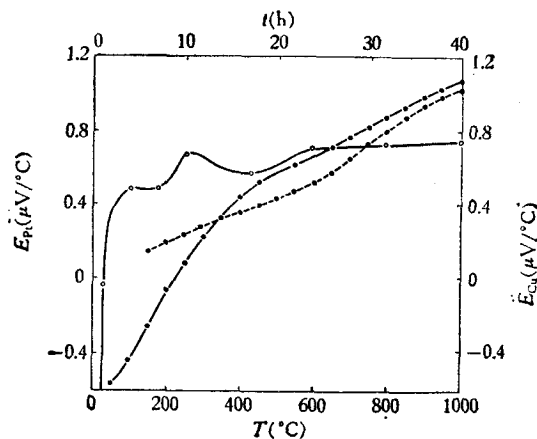


图4 合金热电势

○ 为无序 PdAuFe 500℃ 时效后 0 至 70℃ 的对 Cu 热电势 E_{Cu} ; ● 为 PdAuFeAl 在升温过程中的对 Pt 热电势 E_{Pt} (冷端冰点); —— 为无序; --- 为有序

5. 合金的磁性

无序 PdAuFeAl 的居里温度和室温磁化率分别为 468K 和 $2.5 \times 10^{-3} \text{emu/g}$, 显然合金是典型的铁磁体. 经过 850°C 30min 处理后, 它的居里温度和室温磁化率下降为 393K, $6.2 \times 10^{-5} \text{emu/g}$. PdAuFe 的居里温度和磁化率也有类似的显著变化^[5].

为了考查有序 PdAuFeAl 的磁性状态, 我们测量了它在低温下的磁化率 $\chi(T)$ 和电阻 $R(T)$, 结果如图 5 所示. $\chi(T)$ 和 $R(T)$ 曲线上的反常高峰证明有序 PdAuFeAl 具有反铁磁特征. 在 850°C 30min 处理后合金的涅耳温度 T_N 为 100.3K, 相同试样在 500°C 保温 10min, T_N 降低至 88.6K. 当保温时间延至 100min 后, $R(T)$ 曲线的形状发生改变 (图 5 曲线 3), 好象由两个峰叠加而成, 与此相应的 T_N 分别为 100.3K 和 88.6K. PdAuFe 有序合金也有这样的 $\chi(T)$ 和 $R(T)$ 反常高峰^[2,5], 不过 T_N 固定不变, 为 115K. 两相比较, 合金元素 Al 降低 PdAuFe 的 T_N , 并使 T_N 温度下的磁化率和电阻率增大.

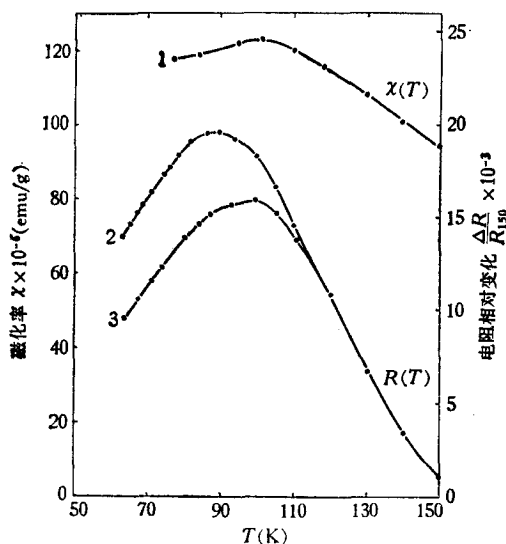


图5 AuPdFeAl 合金的磁化率和电阻在低温下的变化
曲线 1—— 850°C 30min; 曲线 2—— 850°C 30min, 500°C 10 min;
曲线 3—— 850°C 30 min, 500°C 100 min

四、结构分析

1. X 射线衍射

用 Geflex D-6C 型衍射仪和 Cu K_α 辐射分析了合金的结构. 在 900°C 保温 10min 水淬后 PdAuFe 试片 ($14 \times 25 \times 1.5 \text{mm}$) 装入 A-4 型高温炉, 抽真空 (10^{-3}Torr), 然后记录不同温度下的衍射谱线. 无序 PdAuFeAl 分别在 400, 500, 550, 600, 700, 850°C 保温 10min, 空冷后进行 X 射线衍射, 观察有序转变温度和时间.

X 射线分析确定, 两种无序合金是面心立方固溶体. 将它们适当热处理后, 除基线外

出现超点阵线条(100),(110),(210),(211),所以有序相是 Cu₃Au 型结构。由密度和点阵常数测定求得单位晶胞中有四个原子,其组分相当于(Pd 0.68 Au 0.32)₃Fe₁ 化学式。无论有序相或无序相,其散射角和点阵常数均无变化。PdAuFe 在无序—有序转变前后基线衍射强度没有明显变化。但 PdAuFeAl 则不然,主反射面的最大强度无序态出现在(220)面,有序态(200)面,500℃ 100min 退火后转到(111)面。对超结构谱线强度而言,两者也是不同的, PdAuFe 的最强线出现在(100)面,而 PdAuFeAl 在(110)面。

从图 6 可知, PdAuFe 的临界转变温度为 500℃, PdAuFeAl 为 550℃,高于此温度前者有序相消失,后者仍存在有序,只不过超结构谱线强度减弱而已。在等温时效过程中, PdAuFe 的有序度随时间延长达到最大^[5];但 PdAuFeAl 的超结构谱线强度开始迅速增至最大,而后下降到一平稳线(图 6 中虚线)。

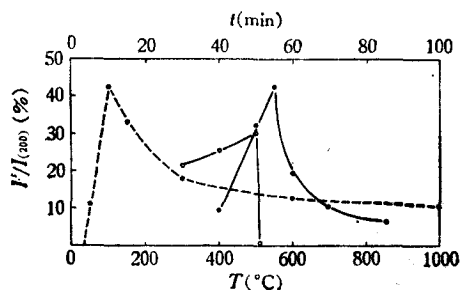


图 6 在无序—有序转变过程中超结构反射强度的变化

○为 PdAuFe, $I_{(100)}$; ●为 PdAuFeAl, $I_{(110)}$;
—为 PdAuFe 900℃ 保温 10min 水淬后在 300, 400, 500, 510℃
保温 50h 记录的高温超结构反射强度相对变化, 无序 PdAuFeAl 在各
个温度退火 10min 后记录的室温超结构反射强度相对变化;
---为无序 PdAuFeAl 在 550℃ 时效

2. 电子衍射

试样用电解抛光方法制成薄膜,载到铜网上,及时进行电子衍射。PdAuFeAl 在 500℃ 退火 2min 就出现比较模糊的十字卫星反射 [图 7(a)] 和最大的漫散衍射斑点 [图 7(b)], 超点阵明显可见。继续退火 15min 新出现两个亮斑 [图 7(c)], 它们的强度增加较快。100min 退火后电子衍射花样发生改变,亮斑增多,有的斑点显著加强,另一些减弱 [图 7(d)]。在 PdAuFe 电子衍射花样中^[5], 最大的漫散衍射斑点也是随退火时间延长而迅速增强,但其衍射花样不会发生变化。

五、讨 论

性能-温度特性曲线指出, PdAuFe 和 PdAuFeAl 合金分别在 500℃ 和 550℃ 产生无序—有序转变。X 射线分析证明,两种合金都是 Cu₃Au 型结构。从超结构谱线和电子衍射花样的漫散性可以看出,在有序化初期反相畴是很细小弥散的。当畴的大小与电子波

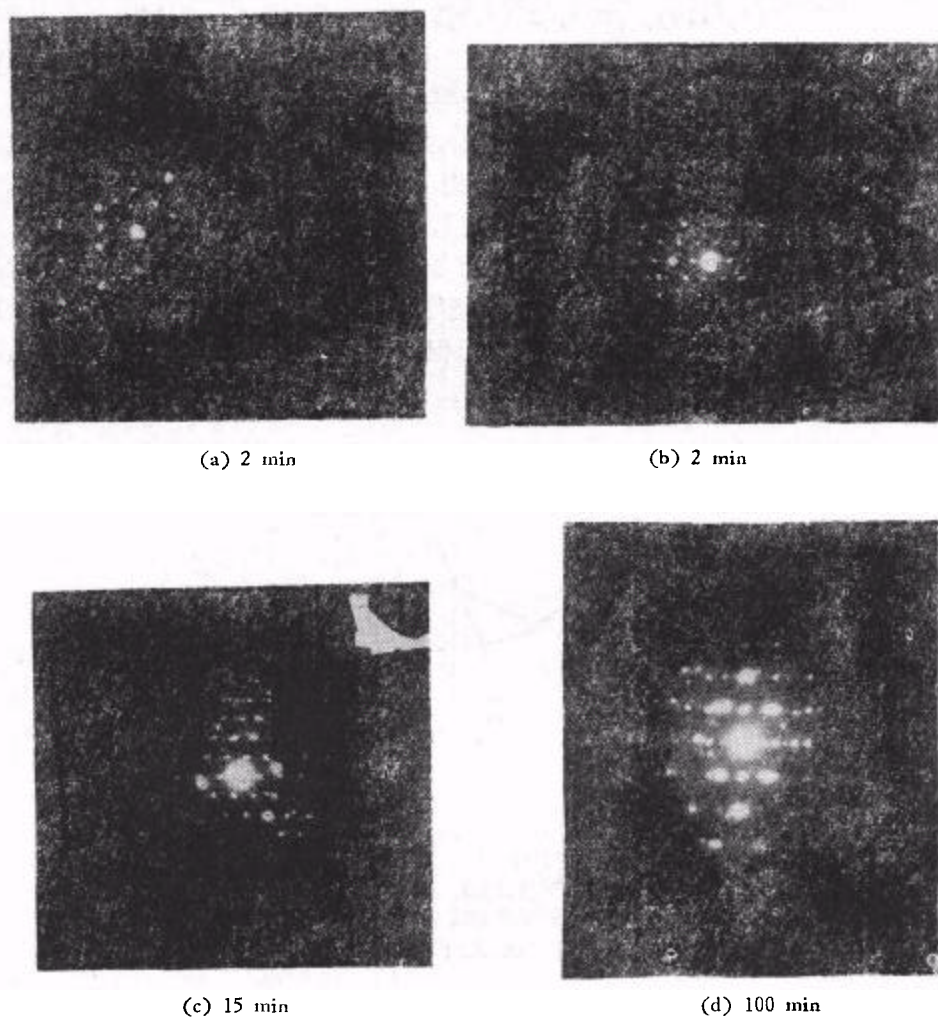


图7 无序 PdAuFeAl 在 500℃ 时效后的电子衍射谱

波长相当而成为新的散射机构时产生电子的附加散射,使电阻增高,但是合金的高电阻并非起因于这种畴组织。

根据磁性测量, PdAuFe^[6] 和 PdAuFeAl 的顺磁居里温度具有很低的负值,这就证明负的交换作用占优势,能量的有利条件是电子自旋磁矩反向排列。晶格中原子的正向磁矩与负向磁矩的位置周期地交错着,磁矩互相抵消,使晶体成为反铁磁体。中子衍射^[7]证明,有序 PdAuFe 合金是具有波矢 $(0\ 0\ 1/2)$ 的反铁磁体结构,铁原子磁矩沿 $\langle 001 \rangle$ 方向反平行。两种合金的 T_K/T_N 比值小于 5, PdAuFeAl 应具有 PdAuFe 同类型的磁结构。

与铁磁体一样,在反铁磁体中也存在着和磁畴相似的反平行自旋有序畴(反铁磁畴)。从合金的物理性能变化看来,它也是按形核和长大规律进行的。反铁磁畴是在固溶体不同地方成核的,不可避免地出现某种畴壁。当有序畴核心相互毗邻时, PdAuFe 合金在长期热处理过程中通过能量起伏可以消除畴壁,使整个晶体内的反铁磁畴统一起来。文献[1]证实该合金不存在周期性的反相畴,所以有序度随退火时间延长达到最大。

在 PdAuFe 合金中添加铝使 T_N 降低,这是反铁磁耦合减弱所致。扫描电子显微镜微区分析查明,铝富集于晶界。从图 5 可以设想: 在 PdAuFeAl 晶体内形成自旋高度有序的反铁磁畴,它的 T_N 为 100.3K; 但晶界处自旋反平行排列较差, T_N 下降到 88.6K。在晶界优先形成的畴壁阻挡反铁磁畴继续长大,加长退火时间促进畴壁的形成和阻挡作用。这样就在相当大程度上减弱超结构谱线强度,但在畴内仍保持高度有序的自旋反平行排列。从图 7 也可找到这方面的佐证。正是这种特殊的畴结构才导致 PdAuFeAl 在热处理过程中不同于 PdAuFe 的异常行为。

从无序到有序时两种合金的电阻率增高几倍,这个显著差异归之为有序引起的电子能带结构的变化。在超晶格布里渊区边界出现的能隙使费密表面变形,这个变形降低了有效自由电子数,因而增加有序态的电阻率。热电势在居里温度附近改变符号这一事实也证明在无序—有序转变中价电子浓度确实发生了显著改变,有序合金的自由电子数目减少了。这是一般超结构和离子型反铁磁体所没有的特点。

在无序—有序转变中晶体结构和点阵常数是不变的,这说明合金中的铁原子半径没有什么变化。按照反铁磁性形成条件,唯一可能变化的是铁的未满电子壳层的半径增大了,也就是 d 带增加电子的充满程度。在有序晶体中钯的 $4d$ 带只需 0.42 个电子^[7,8]足以充满,大多数价电子填充到铁的 $3d$ 负能带中,从而减少铁的未成对电子数,磁化率减小。由于价电子填入 $3d$ 能带的空穴中,所以合金电阻率显著升高。若在 PdAuFe 中加进一个铝原子替代金的作用,相当于价电子数目增加了。因为铁和钯 d 带里的态密度比 s 带大得多,所以只要 d 带里还余有空位,几乎所有这些额外电子都要进入 d 带,以致电导率和磁化率更低。

范性形变破坏了超点阵和反铁磁畴,价电子从 d 带中挣脱出来,磁性铁原子之间的直接交换作用加强,因而合金又呈现铁磁性,电阻率也随之大大减小。

六、结 论

1. PdAuFe 和 PdAuFeAl 合金无序—有序转变的临界温度分别为 500℃ 和 550℃。有序合金具有很高的电阻率,很低的电阻温度系数和对铜热电势。添加铝加速 PdAuFe 合金的有序化速率,降低电导率和磁化率。

2. 无序合金通过适当热处理从铁磁体转变为反铁磁体,居里温度和磁化率显著下降,热电势由负变为正。

3. 两种合金的有序相是典型的 Cu₃Au 型超结构,原子的有序排列伴随反铁磁性的形成。在铁磁—反铁磁转变过程中发生 d 带电子能态的变化,从而导致反常的电特性。

PdAuFeAl 的磁性参数和低温电阻分别由中国科学院物理研究所王金玲和云南仪表厂钱坤宁同志测量,在高温电阻、热电势和结构分析中得到本所李承轩、李世琳和王永能同志的协助,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Е. В. Пальгуев, А. А. Куранов, П. Н. Сюткин, Ф. А. Сидоренко, Физ. металлов и металловед.,

- 41(1976), 549; 41(1976), 1208.
- [2] Л. А. Угодникова, И. Б. Ключева, Сплавы благородных металлов, наука, Москва, 1977, Стр. 146.
- [3] П. В. Гельд, П. Н. Сюткин, А. А. Куранов, *Физ. металлов и металловед.*, 45(1978), 294.
- [4] 中华人民共和国国家标准, 贵金属及其合金物理测量方法, (1979), 北京.
- [5] Ю. Г. Карнов, Ф. А. Сидоренко, В. В. Слободенюк, П. Н. Сюткин, А. А. Куранов, *Физ. Металлов и металловед.*, 48(1979), 498.
- [6] Ю. Г. Карнов, Ф. А. Сидоренко, Ю. А. Верещагин, А. К. Обласов, П. В. Гельд, П. Н. Сюткин, А. А. Куранов, *Физ. металлов и металловед.*, 47(1979), 279.
- [7] Г. П. Гасникова, С. К. Сидров, А. А. Куранов, П. Н. Сюткин, *Физ. металлов и металловед.*, 47(1979), 1185.
- [8] С. К. Сидоров, В. В. Келирев, А. И. Козлов, *Физ. металлов и металловед.*, 26(1968), 776.

AN INVESTIGATION ON THE ANOMALOUS ELECTRO-MAGNETIC BEHAVIORS OF $\text{PdAu}_{25}\text{Fe}_{21}$ AND $\text{PdAu}_{24}\text{Fe}_{21}\text{Al}_4$ ALLOYS

He Hua-chun

(Institute of Precious Metals' Ministry of Metallurgical Industry, Kunming)

ABSTRACT

There is a disorder-order transition in the $\text{PdAu}_{25}\text{Fe}_{21}$ and $\text{PdAu}_{24}\text{Fe}_{21}\text{Al}_4$ alloys at critical temperatures of 500°C and 550°C respectively. The ordered phase is a superstructure of Cu_3Au type. The disorder-order transition of the alloys brings about a physical change from the ferromagnetic state to antiferromagnetic state, considerable decrease in susceptibility and conductivity, and a change in the sign of thermo-electromotive force. The experimental results show that the anomalous behaviors of the alloys result from the atomic ordering and the change of d-band states.