

研究简报

非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Mn}_x\text{Zr}_{10}$ 合金的磁性

沈保根 詹文山 赵见高

(中国科学院物理研究所)

陈金昌

(北京师范学院物理系)

1986年12月15日收到

提 要

本文报道用单辊急冷方法制备的非晶态合金 $\text{Fe}_{90-x}\text{Mn}_x\text{Zr}_{10}$ ($x = 0, 4, 6, 10, 15$) 的磁性, 讨论了样品中每个原子的平均磁矩 $\bar{\mu}$ 和居里温度 T_c 随 Mn 含量 x 的变化以及类自旋玻璃特性, 给出了非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Mn}_x\text{Zr}_{10}$ 合金的磁相图. 观察到非晶态 $\text{Fe}_{84}\text{Mn}_6\text{Zr}_{10}$ 合金晶化后的热磁曲线呈不可逆变化. 这一现象来自于样品中存在 $\alpha \rightarrow \gamma$ 相 (高温) 和 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相 (低温) 的转变.

在非晶态 FeZr 合金中, 由于 Zr 的作用, 往往出现许多有趣的物理性能, 例如, 类自旋玻璃现象, 因瓦效应, 电阻反常等. 这些合金的磁性、电性和 Mössbauer 谱等方面已有许多工作^[1-6]. 少量 Mn ($< 3.6\text{at}\%$) 含量对非晶态 FeZr 合金磁性和 Mössbauer 谱的影响也已有简要报道^[7]. 为系统观察类金属元素及 3d 过渡金属元素对 FeZr 非晶态合金性能的影响, 我们采用单辊急冷法制备了非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{M}_x\text{Zr}_{10}$ ($M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{B}, \text{Si}$) 合金, 并对其磁性、电性和热稳定性作了仔细的研究. 我们已报道了非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Co}_x\text{Zr}_{10}$ ^[8,9] 和 $\text{Fe}_{90-x}\text{B}_x\text{Zr}_{10}$ ^[10] 合金的研究工作. 作为整体工作的一部分, 本文将报道非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Mn}_x\text{Zr}_{10}$ ($0 \leq x \leq 15$) 合金的磁性, 并与非晶态 FeMnB ^[11] 合金作比较, 讨论 Mn 元素对非晶态 FeZr 合金磁矩、居里温度和类自旋玻璃等性能的影响. 实验条件与 FeCoZr 样品相同.

图 1 表示非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Mn}_x\text{Zr}_{10}$ 合金在 1.5K 下测量的磁化曲线 ($\sigma(1.5\text{K})-H$). 将其高场部分 ($20\text{kOe} \leq H \leq 65\text{kOe}$) 外推到 $H = 0$, 从而得到样品在 $T = 1.5\text{K}$ 下的自发磁化强度 $\sigma_s(1.5\text{K})$, 并以此近似作为自发磁化强度 $\sigma_s(0)$, 则可计算^[10]出样品中每个原子的平均磁矩 $\bar{\mu}$. 非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Mn}_x\text{Zr}_{10}$ 合金的 $\bar{\mu}$ 与 Mn 含量 x 的关系示于图 2. 可见, $\bar{\mu}$ 随 x 的增加而线性下降, 与非晶态 $\text{Fe}_{84-x}\text{Mn}_x\text{B}_{16}$ 合金^[11] 的情况十分相似, 但 Zr 的作用又使其磁矩值明显降低, 因为实验证明在非晶态 Fe 基合金中, 位于周期表 Fe 左边的过渡金属元素, 具有很强的局域磁矩, 并与 Fe 磁矩成反平行耦合^[11], 从而引起上述 Zr 合金磁矩值比 B 合金有明显的降低. 非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Mn}_x\text{Zr}_{10}$ 合金 $\bar{\mu}$ 随 x 的增加而下降, 同样是由于 Fe 原子磁矩与 Mn, Zr 原子磁矩的反平行耦合, 同时也与非晶态 FeZr 合金中存在

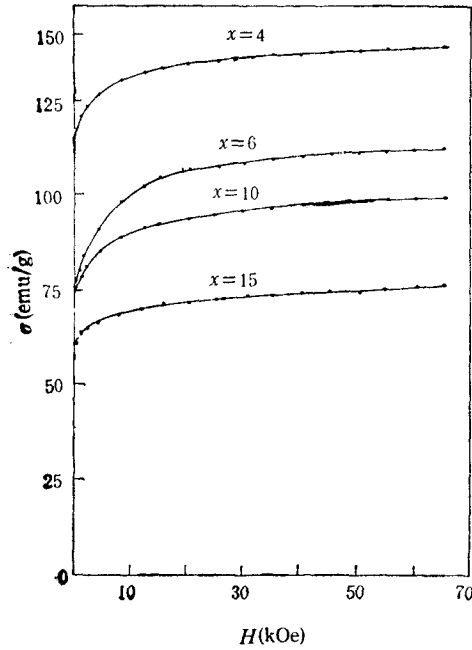


图 1

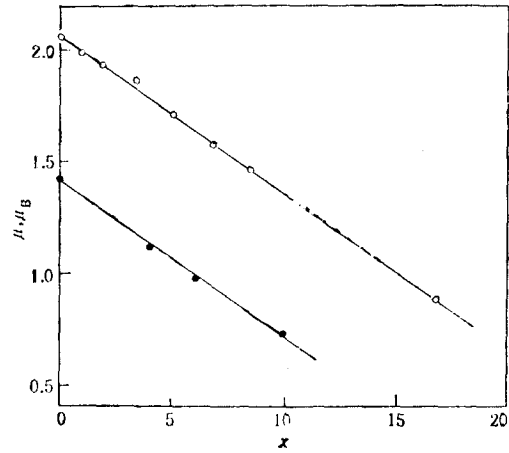


图 2

● — $\text{Fe}_{90-x}\text{Mn}_x\text{Zr}_{10}$; ○ — $\text{Fe}_{84-x}\text{Mn}_x\text{B}_{16}$

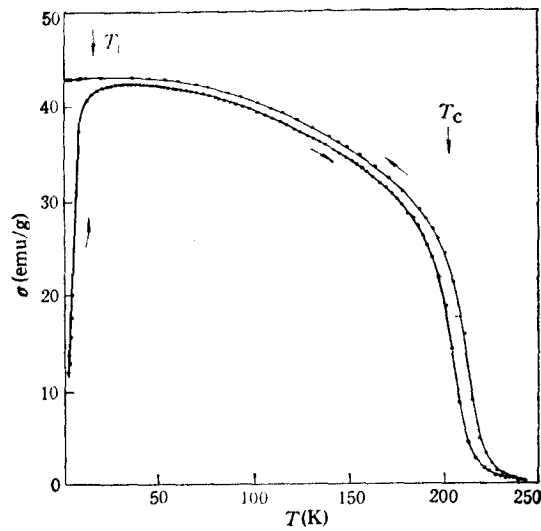


图 3 非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Mn}_x\text{Zr}_{10}$ 合金在 $H \approx 45 \text{ Oe}$ 下的磁化强度 σ 与温度 T 的关系。
相应的升温 and 降温速率均为 10 K/min

自旋反铁磁耦合的 Fe 原子团有关^[9,10]。

弱场下测量非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Mn}_x\text{Zr}_{10}$ 合金的磁化强度 σ 与温度 T 的关系时,分别在低温和高温端出现急剧变化,仅以 $x = 4$ 为例,示于图 3。高温端 σ 随 T 的下降对应于样品的居里温度 T_c ,表示材料由铁磁态向顺磁态转变。样品的居里温度 T_c 与 Mn 含量 x 的关系

示于图 4. $x = 0$ 样品的 T_C 值, 与 Krishnan^[12] 和 Hiroyoshi^[13] 等人报道的数值一致, 而与文献[7]的结果不同. 图 4 中也给出了非晶态 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{84}\text{B}_{16}$ 合金的 T_C 随 x 的变化关系. 由图 4 曲线计算出, 含 Zr 和 B 的这两个非晶态系列的 T_C 随 x 的变化分别以 $dT_C/dx = -6.7\text{K}/\text{at}\% \text{Mn}$ 和 $dT_C/dx = -17.8\text{K}/\text{at}\% \text{Mn}$ 的速率近似线性下降. 根据分子场理论, 合金的居里温度大小由磁性原子间的交换积分 J 及近邻磁性原子的配位情况决定. 对非晶态 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{84}\text{B}_{16}$ 合金来说, T_C 的大小取决于 $J_{\text{Fe-Fe}}$, $J_{\text{Fe-Mn}}$, $J_{\text{Mn-Mn}}$ 及 Fe—Fe 原子间的距离. 这里 $J_{\text{Fe-Mn}} < 0$ ^[11,14], 故随 Mn 含量的增加, 总的交换积分 J 减少, 导致 T_C 下降. 同时由于 Mn 的原子半径大于 Fe, 当 Mn 替代 Fe 时, 也可能压缩 Fe—Fe 原子间的距离^[11], 使 $J_{\text{Fe-Fe}}$ 减小, 引起 T_C 下降. 对 $\text{Fe}_{90-x}\text{Mn}_x\text{Zr}_{10}$ 合金而言, 除上述因素外, 还需考虑 Zr 元素对 T_C 的影响. 按文献[11]的结果, $J_{\text{Fe-Zr}}$ 为负值, 也会引起 T_C 的下降. 但由图 4 可见, 非晶态 FeMnZr 合金的 T_C 随 x 的递减要比 FeMnB 合金的递减小得多, 这意味着样品中除了 Fe—Mn 和 Fe—Zr 原子间的反铁磁耦合会引起 T_C 下降外, 还存在着引起 T_C 上升的因素. Fukamichi 等人^[15] 对非晶态合金 $\text{Fe}_{100-x}\text{Zr}_x$ 的研究结果表明, 在 $x \leq 20$ 的富 Fe 成分区, 非晶态 FeZr 合金的 T_C 随 x 的增加而明显增加. 这一结果归因于具有自旋呈反铁磁耦合的 Fe 原子团的存在^[16]. 在非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Mn}_x\text{Zr}_{10}$ 合金中, 随 x 的增加, Fe 原子比例下降, Zr 原子相对 Fe 原子的比例在增加, 因而降低了自旋呈反铁磁耦合的原子团的影响, 从而使居里温度 T_C 随 x 的增加而增加.

由图 3 可见, 在低温时, 非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Mn}_x\text{Zr}_{10}$ 合金的 σ 随温度的下降而急剧下降,

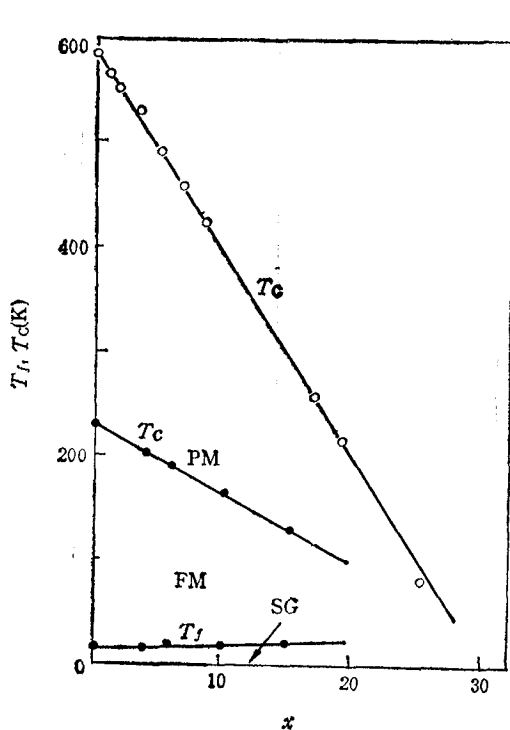


图 4 居里温度 T_C 和自旋冻结温度 T_f 与 Mn 含量 x 的关系
 ● — $\text{Fe}_{90-x}\text{Mn}_x\text{Zr}_{10}$; ○ — $\text{Fe}_{84-x}\text{Mn}_x\text{B}_{16}$

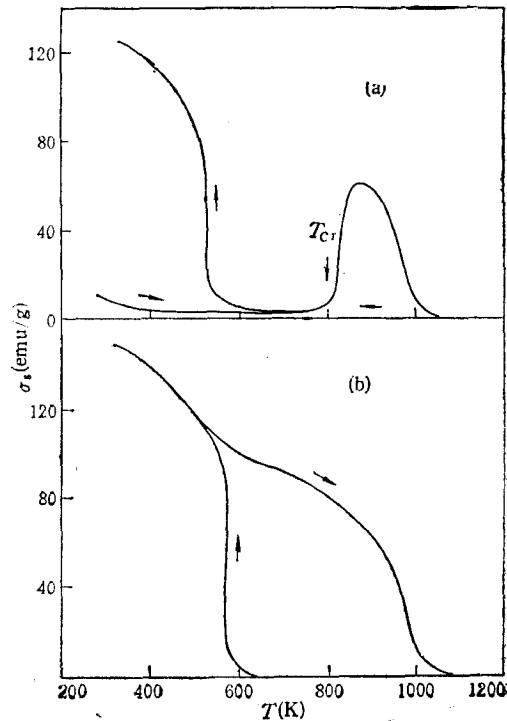


图 5 变温速率同图 3

这是由自旋冻结引起的, 对应的特征温度为自旋冻结温度 T_f , 表示材料由铁磁态向自旋玻璃态转变。冻结温度 T_f 与 Mn 含量 x 的关系示于图 4, 即图 4 给出了非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Mn}_x\text{Zr}_{10}$ 合金的磁相图。Kouvel^[17] 研究了 CuMn 和 AgMn 晶态合金低温下磁滞回线的不对称性, 认为样品中存在着铁磁和反铁磁耦合的 Mn 原子团, 回线的不对称性来自于这两种原子团之间的交换各向异性。Hiroyoshi 等人^[2] 在研究非晶态 FeZr 合金时, 发现了与晶态 CuMn 和 AgMn 相似的结果, 并认为在非晶态 FeZr 合金中也存在着铁磁和反铁磁耦合的两种 Fe 原子自旋团。反铁磁自旋团之间的弱耦合导致了非晶态 FeZr 合金中的自旋玻璃行为^[15]。非晶态 FeZr 合金的 Mössbauer 谱的测量确实也证明了样品中有弱内场部分存在^[16]。对非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Mn}_x\text{Zr}_{10}$ 合金来说, 可认为由于样品中的结构和磁的不均匀性, 存在着类似于晶态 CuMn 和 AgMn 与非晶态 FeZr 合金中那样的具有反铁磁耦合的 Fe 和 Mn 原子自旋团。这些自旋团与周围的磁性原子或自旋团之间形成弱耦合, 产生了样品中的类自旋玻璃现象。

图 5(a) 表示了非晶态合金 $\text{Fe}_{84}\text{Mn}_6\text{Zr}_{10}$ 在 $H = 1.2\text{T}$ 磁场下的热磁曲线。由图 5(a) 可见, 随温度的增加, 在 $T = 800\text{K}$ 时, 磁化强度 σ_s 突然上升, σ_s 从 800K 时的 2emu/g 上升到 875K 时的 61emu/g 。这一变化对应于样品由非晶态向晶态转变。当升温至 $T = 1100\text{K}$ 以后, 降温的热磁曲线在约 540K 时出现突变, 这意味着晶化后的 $\text{Fe}_{84}\text{Mn}_6\text{Zr}_{10}$ 合金中存在着某种相变。为搞清楚这一现象, 我们重测了晶态样品的热磁曲线, 如图 5(b) 所示。由图 5(b) 可见, 升温的热磁曲线不沿图 5(a) 的回温曲线变化, σ_s 随温度的增加逐渐下降, 直至 $T > 1100\text{K}$ 以后, σ_s 才降为零。降温曲线在 $T \approx 570\text{K}$ 时出现突变。这就是说, 晶态 $\text{Fe}_{84}\text{Mn}_6\text{Zr}_{10}$ 样品的升温 and 降温的热磁曲线呈不可逆变化。这一现象在晶化后的 FeNiB 合金中也可观察到。结合晶态 FeMn 和 FeNi 相图可知, 这一现象来源于 $\alpha \rightarrow \gamma$ 及 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相的转变。其中 γ 为非磁性相。也就是说, 晶化后的样品, 由于 $\alpha \rightarrow \gamma$ 相的转变发生在较高温度, 因此在升温过程中样品有一个较大的 σ_s 值。由图 5(b) 估测, $\alpha \rightarrow \gamma$ 相的转变温度约为 1000K。当样品降温时, 由于 γ 相对磁矩无贡献, 故 $\sigma_s = 0$, 当降温至 570K 左右时, 发生 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相的转变, 因而引起 σ_s 的突变。

宁太山、王金玲、樊士勇和李靖元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] K. Shirakawa, S. Ohnuma, M. Nose and T. Masumoto, *IEEE Trans. on Magnetics*, **MAG-16**(1984), 910.
- [2] H. Hiroyoshi and K. Fukamichi, *Phys. Lett.*, **85A**(1981), 242.
- [3] H. Fujimori, K. Nakanishi, H. Hiroyoshi and N. S. Kazama, *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 7792.
- [4] K. Fukamichi, R. J. Gambino and T. R. McGuire, *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 2310.
- [5] K. M. Unruh and C. L. Chien, *Phys. Rev.*, **B30**(1984), 4968.
- [6] N. Saito, H. Hiroyoshi, K. Fukamichi and Y. Nakagawa, *J. Phys. F*, **16**(1986), 911.
- [7] H. Onodera, K. Hosoyama, H. Yamamoto and T. Masumoto, *Sci. Rep. RITU*, **A31**(1983), 28.
- [8] 沈保根、詹文山、赵见高、郑晓年, 科学通报, **31**(1986), 416.
- [9] SHEN Bao-gen (沈保根), ZHAN Wen-shan (詹文山), ZHAO Jian-gao (赵见高), ZHENG Xiao-nian (郑晓年), *Chinese Physics Letters*, **2**(1985), 75.
- [10] 沈保根、詹文山、赵见高、陈金昌, 物理学报, **35**(1986), 841.

- [11] 詹文山、沈保根、赵见高, 物理学报, **34**(1985), 1613.
[12] R. Krishnan, K. V. Rao and H. H. Liebermann, *J. Appl. Phys.*, **53**(1984), 1823.
[13] H. Hiroyoshi and K. Fukamichi, *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 2226.
[14] K. Moorjani, S. K. Ghatak, K. V. Rao, B. Kramer and H. S. Chen, *J. Phys. (France)*, **41**(1980), C8-718.
[15] K. Fukamichi and H. Hiroyoshi, *Sci. Rep. RITU*, **A33**(1985), 154.
[16] H. Hiroyoshi, K. Fukamichi, A. Hoshi and Y. Nakagawa, Proc. Int. Symp. on High Field Magnetism, ed. by M. Date, North-Holland, (1983), p. 113.
[17] J. S. Kouvel, *J. Appl. Phys.*, **31**(1960), 142S.
[18] M. Ghafari *et al.*, *Nuclear Instruments and Methods*, **199**(1982), 197.

MAGNETIC PROPERTIES OF AMORPHOUS $\text{Fe}_{90-x}\text{Mn}_x\text{Zr}_{10}$ ALLOYS

SHEN BAO-GEN ZHAN WENUSTHAN ZHAO JIAN-GAO

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

CHEN JIN-CHANG

(*Department of Physics, Beijing Teacher's College*)

ABSTRACT

The magnetic properties of amorphous $\text{Fe}_{90-x}\text{Mn}_x\text{Zr}_{10}$ ($X=0, 4, 6, 10, 15$) alloys prepared by the drum spinning technique are reported. The dependence of the average magnetic moment per atom $\bar{\mu}$ and Curie temperature T_c on Mn content and the behaviour of the quasi-spin glass in these amorphous alloys are discussed. The magnetic phase diagram of amorphous FeMnZr alloys has been obtained. It is observed that the thermomagnetic curves show a irreversible variance in crystallized $\text{Fe}_{84}\text{Mn}_6\text{Zr}_{10}$ alloy. This phenomenon may be originated from the $\alpha \rightarrow \gamma$ phase and $\gamma \rightarrow \alpha$ phase transformations at high and low temperatures, respectively.