

研究简报

a-Fe-(Co,Cr)-Zr 系列合金的 穆斯堡尔谱研究

黄 志 高

福建师范大学物理系
1988 年 12 月 7 日收到

本文研究了 a-Fe_{90-x}Co_xZr₁₀ ($x = 4, 10, 20, \dots, 70$) 和 Fe_{90-y}Cr_yZr₁₀ ($y = 0, 4, 7, 16, 20$) 系列合金的 Mössbauer 谱。实验结果表明 a-Fe_{90-y}Cr_yZr₁₀ 和富 Fe 区 ($x < 30$) 的 a-Fe_{90-x}Co_xZr₁₀ 合金存在着两种不同局域配位结构的 Fe 原子团。在 T_c 以下, 这些 Fe 原子团产生两种不同的自旋排列结构的铁磁和反铁磁态; 在 T_c 以上, 它们将产生不同的顺磁态。当 $x > 30$ 时, a-Fe_{90-x}Co_xZr₁₀ 合金内部仅存在一种铁磁态, 表现为磁的均匀性。文中还对 a-TM (过渡金属)-TM 合金的微观结构进行了讨论。

一、引 言

非晶态软磁合金因其有极高化率和高磁化强度等优点而得到广泛的研究。近年来, 人们已对 TM-ME (类金属)非晶态合金进行了大量的研究, 而 a-TM-TM 合金的研究相对少些, 但已引起人们的关注。a-Fe-Zr 合金具有类 Fe-Ni 合金的 Invar 特性, 已被许多实验所证实^[1,2]磁化强度、居里温度和低温比热等方面^[3-5]研究表明了 a-Fe_{90-x}Co_xZr₁₀ 合金也具有类 Invar 特性, 且在 $x < 30$ 时, 许多物理性质有急剧的变化。尽管人们为解释这些异常现象提出了许多结构模型^[6,7], 但还缺乏有力的证据。目前, 人们对 a-Fe_{90-y}Cr_yZr₁₀ 合金的系列研究还很少见。本文通过 Mössbauer 谱的研究, 讨论了 a-Fe-(Co, Cr)-Zr 合金的微观结构和磁性质。

二、实 验

a-Fe-(Co,Cr)-Zr 系列合金由中国科学院物理研究所提供。样品约宽 1.2 mm, 厚 20—30 μ m, 在 Ar 气体条件下采用单辊急冷法制备。X 射线衍射证明它们是非晶态的。在电磁驱动的等加速振动的 Mössbauer 谱仪上测得 Mössbauer 谱, 所测谱采用改进型的 Hesse 法和高斯-牛顿法在 IBMPC/XT 微机上拟合处理。

三、结果与讨论

图 1(a)(b) 分别给出 a-Fe_{90-x}Co_xZr₁₀ ($x = 4, 10, 40$) 和 a-Fe_{90-y}Cr_yZr₁₀ ($y = 0, 4,$

20) (以 A_x 表示 Co 含量 = x 的样品, B_y 表示 Cr 含量 = y 的样品) 的 Mössbauer 谱. 图 2 给出 A_x ($x = 4, 10, 20, \dots, 70$) 系列合金的超精细场分布, 从图中我们看到, 在富 Fe 区 ($x < 30$), $P(H_{hf})$ 有明显的双峰分布, 且 A_{10} 的 Mössbauer 谱明显由两套六线亚谱组成. 这意味着在 $x < 30$ 样品内部含有两种局域配位的磁性 Fe 原子团, 其对应两种磁状态; 在 $x > 30$ 时, A_x 的 Mössbauer 谱的交迭减少, $P(H_{hf})$ 为单峰且峰宽随 x 增加逐步减少, 这意味着富 Co 样品内部只存在一种 Fe 原子团, 对应一种磁状态. 根据 Hiro-yoshi 和 Tange 等人^[3,9,7]对 a-Fe_{90-x}Co_xZr₁₀ 合金的研究, 认为在富 Fe 区存在磁的非均

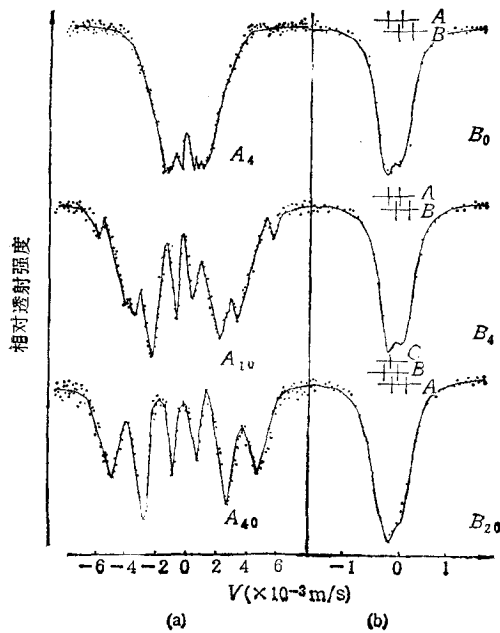
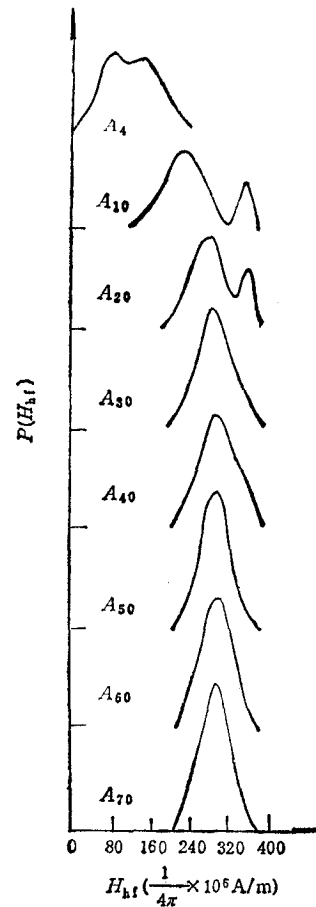


图 1

(a) 为 a-Fe_{90-x}Co_xZr₁₀ ($x = 4, 10, 40$) 的 Mössbauer 谱; (b) 为 a-Fe_{90-y}Cr_yZr₁₀ ($y = 0, 4, 20$) 的 Mössbauer 谱

图 2 A_x ($x = 4, 10, 20, \dots, 70$) 系列合金的超精细场分布

匀性, 具有铁磁和反铁磁两种状态, 在 Co 含量 > 30 时, 只有一种铁磁态存在. 我们的实验结果证实了他们的观点.

根据 Yamamoto 等人^[8]对 a-Fe₉₀Zr₁₀, a-Fe₉₂Zr₈ 合金的磁化曲线的研究, 得出它们具有超顺磁行为. 图 1(b) 的实验结果进一步表明了室温下 a-Fe_{90-y}Cr_yZr₁₀ ($y = 0,$

4, ..., 20) 合金的 Mössbauer 谱是一系列的超顺磁谱。根据 Michalsen 等人^[9]对 a-Zr_{100-x}Fe_x 合金的研究, 认为样品内部存在两种不同的 Fe 原子团。作者认为 a-Fe_{90-y}Cr_yZr₁₀ 合金同样存在两种不同的 Fe 原子局域配位结构。事实上, 从图 1(b) 可以看到, B_y 系列合金的 Mössbauer 谱有分裂和不对称性, 分别采用单峰和双峰谱进行解谱。拟合结果表明, 用 A, B 两种电四极分裂亚谱对 B_y (y = 0, 4, 7, 16) 拟合是最佳的, 但 B₂₀ 除了 A, B 两种外, 还出现面积比仅为 2% 的第三种亚谱 C 位。A, B, C 位如图 1(b) 所示, 其中 A 位的参数(同质异能移位 $\delta_{IS_A} = -0.17 \text{---} -0.29 \times 10^{-3} \text{m/s}$, 电四极分裂 $\Delta_A \approx 0.32 \times 10^{-3} \text{m/s}$) 和 B 位的参数 ($\delta_{IS_B} = 0 \text{---} -0.10 \times 10^{-3} \text{m/s}$, $\Delta_B = 0.40 \times 10^{-3} \text{m/s}$ 左右) 与文献[9]中的 B 位和 D 位相接近, 说明这些合金的 Fe 原子局域环境可能有一定的相似。上述实验结果证实了 a-Fe_{90-y}Cr_yZr₁₀ 合金存在两种 Fe 原子团, 若在 T_c 以下, 它们应分别对应于两种不同磁状态的 Fe 原子团。文献[8]中 T_c 以下 Fe₉₀Zr₁₀, Fe₈₂Zr₈ 内磁场的双峰分布进一步证实了我们的观点。

图 3 给出 A_x, B_y 系列样品中两个亚谱强度百分比随 x, y 的变化曲线。图中曲线 1

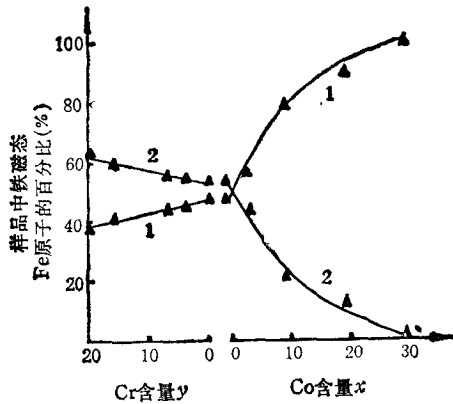


图 3 A_x 和 B_y 样品中亚谱强度百分比随 x, y 的变化关系

表示图 1(b) 中 A 位和图 2 中 A₄, A₁₀, A₂₀ 左边峰及 A₃₀ 对应强度的百分比, 曲线 2 表示 B 位, A_{4,10,20} 右边峰对应强度的百分比。Taylor 等人^[10]在对 a-Gd_{0.2}(Fe_{100-x}Co_x)_{0.8} 合金进行研究时, 发现 Gd 原子有部分电子转移给 Fe, Co 原子, 并且详细讨论了 x < 30 时合金中存在铁磁和反铁磁相互作用以及 x > 30 时反铁磁性完全消失的机制。由于 Zr 原子的外层电子结构与 Gd 原子有一定的相似, 且 Przybylski 等人^[11]的实验也表明了 a-Fe-Zr 合金中 Zr 原子有 2 至 3 个电子成为传导电子, 部分转移给 Fe, Co 原子, 所以可认为 a-Fe_{90-x}Co_xZr₁₀ 与 a-Gd_{0.2}(Fe_{100-x}

Co_x)_{0.8} 有相同的磁相互作用机制。Ryan 等人^[12]在进行 a-Fe-Zr 研究时得出了纯非晶态 Fe 是一种散反铁磁体。在文献[8]中, Yamamoto 等人已揭示了 Fe₉₀Zr₁₀ 内磁场具有双峰分布, 高场部分对应铁磁态, 低场部分的超精细场的温度依赖关系类似于掺 Mn 的 Fe 的磁体, 它对应一种弱耦合的磁状态。Bethe-Slater 曲线^[13]表明, 近邻富 Cr, Mn 等原子的 Fe 原子易和近邻原子形成反铁磁性耦合, 而近邻为 Co, Ni 的 Fe 原子易于形成铁磁性耦合, 故对于含 Fe-Cr 的合金随着 Cr 含量的增加, 样品中反铁磁性相互作用应逐步增强; 而对于含 Fe-Co 样品则随着 Co 含量增加铁磁性相互作用应逐步增强。综上所述, 作者认为 a-Fe_{90-x}Co_xZr₁₀ (x < 30) 和 a-Fe_{90-y}Cr_yZr₁₀ 合金存在着铁磁和反铁磁两种相互作用, 且由于图 3 中 A_x 样品的曲线 1 给出随着 x 的增加低场部分强度百分比逐步增加直到 x = 30 时为 100%, 而 B_y 样品中曲线 2 表明 B 位的强度比随 y 增加而逐步增加, 所以可以确认曲线 1 对应于 A_x, B_y 样品中铁磁态 Fe 原子数占总的 Fe 原子数的百分比, 曲线 2 对应于反铁磁态 Fe 原子的百分比。这里我们假设 T_c 以上顺磁谱所对应的 Fe 原

子数与其在 T_c 以下所对应的磁状态的原子数是一样的。

令人感兴趣的是曲线 1 和 2 大约相交于 Co 含量为 2 处, 可以预料在室温下大约在 $x = 2$ 的 $\text{Fe}_{90-x}\text{Co}_x\text{Zr}_{10}$ 样品将是顺磁和铁磁的交界点。当 $x > 2$ 时, 样品 T_c 将大于室温而表现出铁磁性的行为。另外, 这一现象可能与 Deppe 等人^[4]所揭示的 $x > 2$ 时类自旋玻璃行为消失有一定的关系。

图 4 和图 5 (a) 分别给出 a- $\text{Fe}_{90-x}\text{Co}_x\text{Zr}_{10}$ 的平均超精细场 \bar{H}_{hf} 和同质异能移位 δ_{IS} 随 x 的变化曲线。从图上我们看到, 当 $x < 30$ 时, \bar{H}_{hf} 和 δ_{IS} 随 x 增加急剧增加, 这一结果和文献 [3] 中磁测量的结果基本一致。为了解释这些异常现象, Shen 等人^[3,7]提出: a- $\text{Fe}_{90-x}\text{Co}_x\text{Zr}_{10}$ 合金中存在铁磁和反铁磁两种自旋排列的 Fe 原子团, 当贫 Fe 原子团逐渐增加时, 磁矩和居里温度 T_c 急剧增加。但图 2 给出当 $x < 30$ 时

两种磁状态对应的 \bar{H}_{hf} 都随着 Co 含量的增加而增加, 结果表明上述的解释是不完整的。作者认为样品中原子间距的变化还起着重要的作用, 根据文献 [13] 给出的交换作用的

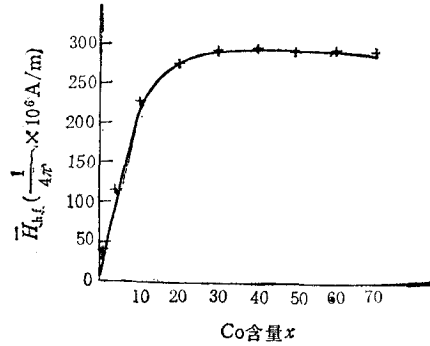
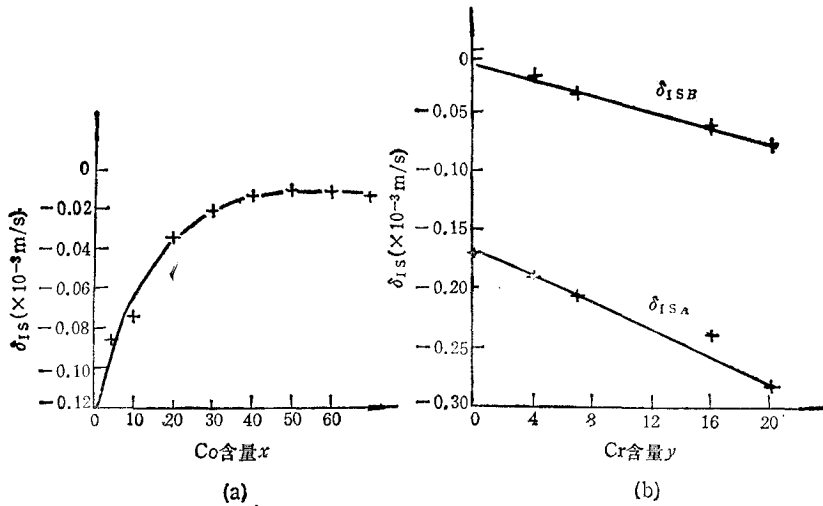


图 4 A_x 样品的平均内磁场 \bar{H}_{hf} 随 x 的变化



(a) A_x 系列样品的 δ_{IS} 随 x 的变化

(b) B_y 系列样品的 δ_{IS} 随 x 的变化 δ_{IS} 相对于 $\alpha\text{-Fe}$

图 5

Bethe-Slater 曲线, 过渡金属原子间的交换能对原子间距非常灵敏, 尤其对 Fe 原子, 它既可与邻近原子产生铁磁性耦合, 又能产生反铁磁性耦合。当 Fe-Fe、Fe-Co 原子间距变大时, 交换能随之急剧变大, 从而导致 μ , \bar{H}_{hf} , T_c 等物理量的急剧增大。事实上, Rosenberg 等人^[5]在 a- $\text{Fe}_{90-x}\text{Co}_x\text{Zr}_{10}$ 合金的单位摩尔体积测量时证实了在 $x < 30$ 时原子间距随 x 的增加而增加。

当 $x > 30$ 时, 随着 x 的增加, \bar{H}_{hf} 没有多大的变化, 只有微小的线性减小。Deppe

和 Dey 等人^[4,14]在研究 $s\text{-Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ 和 $a\text{-(Fe}_{100-x}\text{Co}_x)_{0.8}\text{B}_{20}$ 时分别发现在 $20 \leq x \leq 90$, $12.5 \leq x \leq 75$ 范围内 μ_{Fe} 和 μ_{Co} 与 x 无关, 保持常数, 平均磁矩和 \bar{H}_{hf} 线性减少, 对应一种简单的磁稀释定律. 从图 4 和文献[3]的结果可以看出: $a\text{-Fe}_{90-x}\text{Co}_x\text{Zr}_{10}$ 有同样的规律

$$\mu = (1 - x/90)\mu_{\text{Fe}} + x/90\mu_{\text{Co}}, \quad (1)$$

且 \bar{H}_{hf} 与磁矩的关系可描述如下:

$$\bar{H}_{\text{hf}} = a\mu_{\text{Fe}} + b\mu. \quad (2)$$

(1) 和 (2) 式中 a, b 是常数, μ 表示磁性原子的平均磁矩, $\mu_{\text{Fe}}, \mu_{\text{Co}}$ 表示 Fe, Co 原子磁矩. 把(1)式代入(2)式, 得

$$\bar{H}_{\text{hf}} = (a + b)\mu_{\text{Fe}} + bx/90(\mu_{\text{Co}} - \mu_{\text{Fe}}). \quad (3)$$

(3) 式中等号右端第一项表示 Fe 原子本身的磁极化贡献, 第二项表示其它磁性原子对 Fe 原子内磁场的影响, 它体现了 \bar{H}_{hf} 与 x 的正比关系.

$S\text{-Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ ^[4], $a\text{-(Fe}_{100-x}\text{Co}_x)_{0.8}\text{B}_{20}$ ^[14] 和我们所研究的 $a\text{-(Fe}_{100-x}\text{Co}_x)_{0.9}\text{Zr}_{10}$ 样品的磁测量及 Mössbauer 谱等方面的研究都表明, 在富 Fe 区, μ, \bar{H}_{hf} 有急剧的变大, 而在贫 Fe 区, μ, \bar{H}_{hf} 遵从磁稀释定律, $\mu_{\text{Fe}}, \mu_{\text{Co}}$ 几乎保持不变. 根据这些现象, 作者认为非晶态合金和晶态合金可能具有类似的局域配位结构, 且非晶态合金采用微晶结构模型是比较合理的. 但是, 由于非晶态材料的拓扑和化学的无序性及掺入元素的差异, 使得它们间的性质又有差异. $a\text{-(Fe}_{100-x}\text{Co}_x)_{0.8}\text{B}_{20}$, $s\text{-Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ 和 $a\text{-(Fe}_{100-x}\text{Co}_x)_{0.9}\text{Zr}_{10}$ 的许多性质分别在 $x = 12.5, 20, 33$ 之上、下有很大的变化, 这表明 ME 和 TM 原子对 Fe-Co 基合金的性质有重要的影响, ME 原子偏向与 Fe, Co 原子产生键合作用, 而 Zr 原子更偏向与 Fe, Co 原子发生金属结合, 其中有部分电子转移到 Fe, Co 原子.

图 5(b) 给出 $\delta_{\text{IS A}}$ 和 $\delta_{\text{IS B}}$ 随 Cr 含量的增加而减少, 即 Fe 原子核中心处 s 电子的密度 $|\psi_s(0)|^2$ 随 ν 的增加而增加, 这是由于 Fe 原子中的部分电子转移到 Cr 原子使 Fe 原子的 $3d$ 电子的净自旋增加, 其结果对内层 s 电子的极化增强, $|\psi_s(0)|^2$ 增加, δ_{IS} 逐步减小, 而随着 Cr 的增加, Fe 原子中的电子转移越多, δ_{IS} 也减小得越多.

四、结 论

1. $a\text{-Fe}_{90-y}\text{Cr}_y\text{Zr}_{10}$ 及富 Fe 区的 $a\text{-Fe}_{90-x}\text{Co}_x\text{Zr}_{10}$ 合金包含两种不同局域配位结构的 Fe 原子团, 相应于铁磁和反铁磁两种状态.

2. $x < 30$ 的 $a\text{-Fe}_{90-x}\text{Co}_x\text{Zr}_{10}$ 合金的 $\mu, \bar{H}_{\text{hf}}, T_C$ 等物理量的急剧变化, 不仅与合金中存在两种磁状态有关, 而且与原子间距有密切的关系.

3. 贫 Fe 区的 $a\text{-Fe}_{90-x}\text{Co}_x\text{Zr}_{10}$ 存在磁的均匀性, 且遵从磁稀释定律, \bar{H}_{hf} 与 x 成正比关系.

4. 在室温下, $x > 2$ 的 $a\text{-Fe}_{90-x}\text{Co}_x\text{Zr}_{10}$ 的合金将表现出铁磁性行为.

作者衷心感谢中国科学院物理研究所提供样品材料. 感谢林春华、徐慎初教授的热情帮助.

- [1] K. Shirakawa *et al.*, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-16**(1980), 910.
- [2] S. N. Kaul, *Phys. Rev.*, **B27**(1983), 6923.
- [3] Shen Bao-gen *et al.*, *Chinese Phys. Lett.*, **2**(1985), 75.
- [4] P. Deppe *et al.*, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-20** (1984), 1367.
- [5] M. Rosenberg *et al.*, *J. Phys. F*, **18**(1987), 259.
- [6] H. Tange *et al.*, *J. Magn. Magn. Mat.*, **54—57** (1986), 303.
- [7] H. Hiroyoshi *et al.*, *Phys. Lett.*, **85A**(1981), 242.
- [8] H. Yamamoto *et al.*, *J. Magn. Magn. Mat.*, **31—34**(1983), 1579.
- [9] C. Michaelsen *et al.*, *J. Phys. F*, **16**(1986), 109.
- [10] R. C. Taylor *et al.*, *Phys. Rev.*, **B22**(1980), 1320.
- [11] M. Przybylski *et al.*, *J. Magn. Magn. Mat.*, **41**(1984), 199.
- [12] D. H. Ryan *et al.*, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 8630.
- [13] 金吉敬等, *物理学进展*, **3**(1987), 264.
- [14] S. Dey *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **52**(1981), 1805.

MÖSSBAUER STUDY OF AMORPHOUS Fe-(Co, Cr)-Zr SERIES ALLOYS

HUANG ZHI-GAO

Department of Physics, Fujian Teacher's University, Fuzhou

(Received 7 December 1988)

ABSTRACT

In this paper, the Mössbauer spectra of amorphous $\text{Fe}_{90-x}\text{Co}_x\text{Zr}_{10}$ ($x=4, 10, 20, \dots, 70$) and $\text{Fe}_{90-y}\text{Cr}_y\text{Zr}_{10}$ ($y=0, 4, 7, 16, 20$) series of alloys were studied. The experimental results indicated that, a- $\text{Fe}_{90-y}\text{Cr}_y\text{Zr}_{10}$ and a- $\text{Fe}_{90-x}\text{Co}_x\text{Zr}_{10}$ in Fe-rich regions contain two different local coordination structure, which produce both ferromagnetic and antiferromagnetic states below T_c and different paramagnetic states above T_c . When x is above 30, in a- $\text{Fe}_{90-x}\text{Co}_x\text{Zr}_{10}$ alloys exists only one ferromagnetic state, which implies magnetic "homogeneity". The micro-structures of amorphous transition metal (TM)-TM alloys were discussed in some detail.