

非晶 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{M}_x$ 合金的电子结构的 穆斯堡尔谱学研究

许裕生 蒋华莉
(苏州大学物理系)

U. Gonser

(Fachbereich 12.1, Angewandte Physik, Universität des Saarlandes,
D-6600 Saarbrücken, B. R. D.)

1988年8月15日收到

从4.2K和室温下非晶 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{M}_x$ 合金 ($\text{M} = \text{P}, \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$) 中超精细场和同质异能移的变化关系考察了合金的电子结构。按“刚带-施主”模型估计了从类金属原子向 Fe 的 3d 带迁移的电子数;进一步的分析表明, Fe 的 4s 电子在这一电子迁移过程中的影响不可忽略。对于 Fe 原子磁矩的变化同反方向的电子迁移之间的矛盾,它给出了一个可能的解释。

一、引言

合金的性质同合金的电子结构密切相关。研究表明,铁磁性材料的磁性质以至铁磁性的起源都可以归结到 3d 电子的局域化、极化以及电子间的相互作用^[1-3]。因此,电子结构的研究已成为一个重要而活跃的领域。按照“刚带-施主”模型,在 TM-M 合金中 (TM 为过渡金属元素, M 为类金属元素),类金属原子外层的 sp 电子向过渡金属迁移,填入未满的 3d 电子能带中,或形成 spd 杂化轨道,从而使 3d 过渡金属原子的平均磁矩减小^[4-6]。从原子磁矩的变化可以估计类金属原子施于过渡金属原子的电子数。但是,测量分析的一致性并不令人满意,表 1 列出了铁基合金中类金属原子施于 Fe 原子的电子数。显然,不同文献给出的值之间存在相当大的差别。这说明合金中发生的电子迁移不仅同过渡金属及类金属原子的种类有关,也同其他近邻原子的存在以及合金的结构有关。

我们测量了非晶 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{M}_x$ 合金 ($\text{M} = \text{P}, \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$) 在室温下和 4.2 K 下的穆斯堡尔吸收谱。因为非晶合金的成份在一定范围内可以连续改变,合金的超精细场和同质异能移的值分别同 Fe 的 3d 电子和核处的 s 电子密度有关。所以,可以用来考察在 TM-M 合金中的电子迁移。

Watson 等人^[13,14]指出,铁磁合金中 Fe 原子核所在处的超精细场同极化的 3d 电子密切相关。不配对的 3d 电子引起原子实内电子的极化,在核处产生纯不配对的自旋密度,并同原子核磁矩发生超精细相互作用,这是原子核处存在的超精细内磁场的主要来源。人们发现,许多含 Fe 的晶态和非晶态物质的超精细场和磁矩之间存在线性关系^[8,15,16]。所

表 1 不同文献中所给出的类金属原子的电子迁移数

电子迁移数					作 者	文 献
P	C	B	Si	Ge		
3	2	1	2		Yamauchi 等人	[6]
		1.5			Takacs 等人	[7]
	2—2.5	1.5—2			Bernas 等人	[8]
2.4		1.6			O'Handley	[9]
1.6		1.4			Durand 等人	[10]
	2.1				Amamou	[11]
1.6	1.3	1.1	0.9	0.6	Mitera 等人	[12]

以,超精细场的测量也可以用来研究 3d 电子的变化。

同质异能移同核处的 s 电子密度的关系可以表示为^[17]

$$IS = \text{常数} \left(\frac{\Delta R}{R} \right) [|\phi_s(0)|^2 - c],$$

式中 $\Delta R/R$ 为激发态和基态原子核半径的相对变化, $|\phi_s(0)|^2$ 为吸收体样品中穆斯堡尔核 (^{57}Fe) 所在处的总的 s 电子密度, c 为同源有关的常数。

已经知道, ^{57}Fe 核的激发态半径小于其基态半径, 即 $\Delta R/R < 0$ 。所以, 当核处的电子密度增加时, 同质异能移是减小的; 反之, 当核处的电子密度减少时, 同质异能移是增大的。

二、实 验

非晶 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{M}_x$ 合金带 ($M = \text{P, C, Si, Ge}$) 是用单辊法制备的, 用通常的透射法测量了样品的穆斯堡尔吸收谱^[18], γ 射线源是 Rh 基的 ^{57}Co 源。4.2 K 下测量穆斯堡尔谱时使用了 Oxford 公司的低温恒温器。所有非晶合金的穆斯堡尔谱都利用 Hesse 和 Rübartsch^[19] 所提出, 由 Le Cáer 和 Dubois^[20] 所发展的分布参数程序拟合计算, 得到了超精细场的分布、平均超精细场和同质异能移的值。

三、结果与讨论

1. 按“刚带-施主”模型估计电子迁移数

对非晶 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{M}_x$ 合金的微观结构的研究表明, 合金中 P, Si 等类金属原子取代 B 原子并不引起非晶合金中近程序结构的转变^[18]。在室温以及 4.2 K 温度下这些非晶合金序列中平均超精细场和同质异能移的值与类金属组份 M 的百分比 x 之间都表现为近于线性的变化关系。在 4.2 K 下合金超精细场的平均值大于室温下超精细场的平均值 (见图 1), 这是由于在低温下自旋波激发所引起的; 在两个温度下同质异能移之差相当于由二次 Doppler 效应引起的热红移。在图 2 中给出 4.2 K 下非晶合金的同质异能移的值。

非晶 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{M}_x$ 合金的超精细场呈现某种起伏^[18], 是由于结构涨落, 各原子的近邻

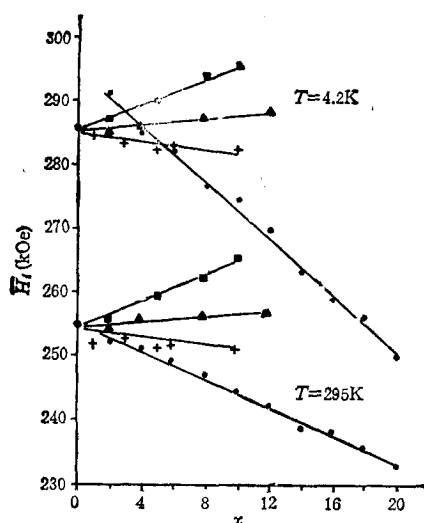


图 1 在 4.2 K 和室温下非晶 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{M}_x$ 合金 ($M = \text{P}, \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$) 超精细场的平均值. $\bullet$ 为 $M = \text{P}$; $+$ 为 $M = \text{C}$; $\blacktriangle$ 为 $M = \text{Si}$; $\blacksquare$ 为 $M = \text{Ge}$

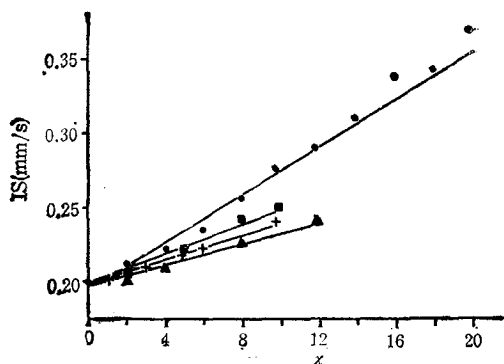


图 2 非晶 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{M}_x$ 合金 ($M = \text{P}, \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$) 在 4.2 K 下的同质异能移 图注同图 1

环境的多变使各 Fe 原子的 3d 电子轨道上的布居数和极化有相当大的起伏。实际上各 Fe 原子所具有的磁矩也呈现一个分布,所以我们将从平均超精细场随类金属成份的变化来考察合金成份中的类金属元素对 Fe 的 3d 能带的影响。

由图 1 可见,以 P 原子取代 B 原子使平均超精细场明显下降;以 C 原子取代 B 原子时,平均超精细场稍有下降;以 Si 原子取代 B 原子时,平均超精细场却稍有上升;以 Ge 原子取代 B 原子,则平均超精细场明显上升。平均超精细场的这种变化同 Mittra 等人测得的这种合金中的磁矩的变化很相似^[12]。按照“刚带-施主”模型,由类金属原子的 sp 轨道迁移到 Fe 的 3d 带上的电子增加时,超精细场和磁矩将下降;反之;当迁移的电子减少时,超精细场和磁矩将随之上升。我们从平均超精细场的变化,来估计 Fe 的 3d 带上电子数的变化。

Bernas^[8] 和 Chien^[13] 发现,在 Fe-M 合金中 ($M = \text{B}, \text{C}$), 平均超精细场和 Fe 的平均磁矩的比值接近于一个常量,

$$\bar{H}/\bar{\mu} = 130 \text{ kOe}/\mu_{\text{B}}.$$

引用这一结果,从非晶 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{M}_x$ 合金的平均超精细场的变化得到, P 组份取代 B 组份使 Fe 的 3d 电子约增加 0.17 个; C 组份取代 B 组份的一半使 Fe 的 3d 电子增加 0.03 个,而 Si 和 Ge 组份取代 B 组份的一半则使 Fe 的 3d 电子分别减少约 0.015 个和 0.075 个。按照“刚带-施主”模型估计得到,合金中的每个 P 原子, C 原子, B 原子, Si 原子和 Ge 原子向 Fe 的 3d 带迁移的电子数分别为 2.0 个, 1.5 个, 1.3 个, 1.2 个和 0.7 个。这个顺序以及类金属原子间电子迁移数之差同 Mittra 等人从平均磁矩测量得到的结果比较接近(见表 1)。各类金属原子的电子迁移数的多少,部分地可以从它们的电子组态的角度来理解。

2. 4s 电子的参与和迁移方向

“刚带-施主”模型把 Fe 的 3d 带上电子数的变化看作全是由类金属原子迁移的电子的结果, 这是相当粗糙的。有迹象表明, Fe 原子外层的 4s 电子也参与了这一电子迁移过程。我们将从合金的平均超精细场和同质异能移的变化来说明这一点。

图 2 所示, 非晶 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{M}_x$ 合金的同质异能移随 B 原子被 P, C, Si, Ge 原子取代都是增加的。这说明取代的结果都使 Fe 核所在处的 s 电子密度下降。

Fe 原子核处总的 s 电子密度是价电子轨道中的 4s 电子和内壳层中 s 电子的贡献之和。化学环境的变化可以从两个方面影响核处的 s 电子密度: 它可以直接改变 Fe 原子的 4s 电子的布居数, 也可以使 3d 电子变化并通过屏蔽作用而间接地影响核处的 s 电子密度。4s 电子的增加会使核处的 s 电子密度增加, 而 3d 电子的增加则因屏蔽作用而使核处的 s 电子密度减少^[7,17,21-23]。

如前所述, 非晶 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{M}_x$ 合金中, 随着 B 原子被 P, C 原子所取代, Fe 的 3d 电子是增加的, 其影响会使核处的 s 电子密度减小, 同质异能移增加; 而 Ge, Si 原子取代 B 原子会使 Fe 的 3d 电子减少, 通过屏蔽作用的影响使核处的 s 电子密度增加, 同质异能移减小。然而, 实验表明, Ge, Si 原子取代 B 原子却引起同质异能移增加, 这只能说明在这一取代发生时, Fe 的 4s 电子的布居数也发生了变化: 在 3d 电子减少的同时, 4s 电子也减少了。这是“刚带-施主”模型不曾考虑的。在“刚带-施主”模型中只考虑了类金属原子的 sp 电子和 Fe 族原子的 3d 电子之间的迁移。但是上述分析说明, Fe 的 4s 电子也参与了这一电子迁移。当 Ge 和 Si 原子取代 B 原子时, Fe 原子的外层电子减少, 电子从 Fe 原子向类金属原子方面迁移。从同质异能移和超精细场的值虽然不能确切计算 Fe 的 4s 电子布居数的变化, 但是至少说明 Fe 的 3d 电子的增加并非仅仅由类金属原子外层 sp 电子迁移而来, 一部分电子可能来自 Fe 原子本身的 4s 轨道, 或者在有些情况下部分 3d 电子向 4s 轨道迁移。

同磁矩的研究结果相反, Alben^[24], 陈念贻^[25] 和王鼎盛^[26] 等通过对 Fe_3Si , $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$, $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 和 Fe_4N 合金的研究表明, 在这些 TM-M 合金中并不发生“刚带-施主”模型所假设的、从类金属原子向过渡金属原子的电子迁移, 而是相反, 从金属原子向类金属原子迁移电子。这些原子的负电性的值似乎也支持这种同“刚带-施主”模型指出的方向相反的电子迁移。

我们认为, 电子迁移方向的这一矛盾可能是由于在“刚带-施主”模型中没把 4s 电子参与的作用计算在内所引起的。我们的测量分析说明, 4s 电子参与 3Fe 的 3d 轨道和类金属原子的 sp 轨道之间的电子迁移。由于电子在 4s, 3d 和类金属原子的 sp 轨道三者之间迁移, 而不仅仅在 3d 轨道和类金属原子的 sp 轨道之间迁移。上述矛盾可以合理解释: 可以设想, 在某些情况下形成的合金中, 一部分 4s 电子向 3d 轨道迁移, 同时也有一部分 4s 电子向类金属原子的 sp 轨道迁移。于是, Fe 族原子磁矩的减小便同电子向类金属原子的迁移不再矛盾。4s 电子的参与, 也是表 1 中所列类金属原子的电子迁移数在不同的测量中表现相当离散的原因之一。

四、结 论

按“刚带-施主”模型,由超精细场的变化反映合金中类金属原子的加入使 Fe 的 3d 电子增加,其影响的大小,顺序为 P, C, B, Si, Ge. 从同质异能移的变化可知,Fe 的 4s 电子的布居数也发生了变化,电子迁移并不局限于 Fe 的 3d 轨道和类金属原子的 sp 轨道之间. 这给予以 Fe 原子向类金属原子迁移电子的可能性同磁矩及超精细场的变化之间的矛盾一个合理的解释.

- [1] M. B. Stearns, *Phys. Today*, **31** April (1978), 34; 中译文见物理, **9**(1980), 188.
- [2] M. B. Stearns, *Phys. Rev.*, **B8**(1973), 4383.
- [3] J. J. Rainer and A. Ziegler, *Phys. B1*, **39**(1983), 95.
- [4] N. Lundquist, H. P. Myers and R. Westin, *Phil. Mag.*, **7**(1962), 1187.
- [5] R. C. O'Handley and D. S. Boudreaux, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **45**(1978), 607.
- [6] K. Yamauchi and T. Mizoguchi, *J. Phys. Soc. Japan* (2), **39**(1975), 541.
- [7] L. Takacs, M. C. Cadeville and I. Vincze, *J. Phys. F*, **5**(1975), 800.
- [8] H. Bernas, I. A. Campbell and R. Fruchart, *J. Phys. Chem. Sol.*, **28**(1967), 17.
- [9] R. C. O'Handley, in: *Amorphous Metallic Alloys*, Ed. F. E. Luborsky, Butterworth, London, (1983), p. 258.
- [10] J. Durand and M. Yung, in: *Amorphous Magnetism*, Vol. II Eds. R. A. Levy and R. Hasegawa, Plenum Press, New York, London, (1977), p. 275.
- [11] A. Amamou, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **54**(1979), 565.
- [12] M. Mitera, M. Naka, T. Masumoto, N. Kazama and K. Watanabe, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **49**(1978), K163.
- [13] R. E. Watson and A. J. Freeman, *Phys. Rev.*, **123**(1961), 2027.
- [14] R. S. Preston, S. S. Hanna and J. Heberle, *Phys. Rev.*, **128**(1962), 2207.
- [15] C. L. Chien, D. Musser, E. M. Gyorgy, R. C. Sherwood, H. S. Chen, F. E. Luborsky and J. L. Walter, *Phys. Rev.*, **B20**(1979), 283.
- [16] H. Franke, S. Dey, M. Rosenberg, F. E. Luborsky and J. L. Walter, *J. Mag. Mag. Mat.*, **15—18**(1980), 1364.
- [17] U. Gonser, *Mössbauer Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1975); 中译本: 穆斯堡尔谱学, 科学出版社, (1979).
- [18] 许裕生, M. Ghafary and U. Gonser, *物理学报*, **36**(1987), 902.
- [19] J. Hesse and A. Rübarsch, *J. Phys. E*, **7**(1974), 526.
- [20] G. Le Cœur, J. M. Dubois, *J. Phys. E*, **12**(1974), 1083.
- [21] L. R. Walker, G. K. Wertheim and V. Jaccarino, *Phys. Rev. Lett.*, **6**(1961), 98.
- [22] G. A. Fatseas, *Phys. Rev.*, **B8**(1973), 43.
- [23] T. Shinjo, F. Itoh, H. Takaki, Y. Nakamura and N. Shikazono, *J. Phys. Soc. Japan*, **19**(1964), 1252.
- [24] R. A. Alben, J. I. Budnick and G. S. Cargill III, in: *Metallic Glasses*, Eds. J. J. Gilman and H. J. Leamy, ASM, Metals Park, Ohio (1978), p. 304.
- [25] 冯平义、陈念贻、俞志中、廖沐真、郭金梁, *金属学报*, **21**(1985), B124.
- [26] 王鼎盛, 第三届全国统计物理与凝聚态理论学术会议论文摘要集, (1985), G-3.

STUDY OF THE ELECTRONIC STRUCTURE OF AMORPHOUS $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{M}_x$ BY MÖSSBAUER SPECTROSCOPY

XU YU-SHENG JIANG HUA-LI

(Department of Physics, Suzhou University)

U. GONSER

(Fachbereich 12.1, Angewandte Physik, Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken, B. R. D.)

ABSTRACT

In order to examine the electronic structure of amorphous $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{M}_x$ ($\text{M}=\text{P}, \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$), the hyperfine field and the isomer shift of these alloys are obtained and analyzed. The number of the electrons transferred from metalloid to the 3d band of Fe is estimated on the basis of the "rigid band-donor" model. It is shown that the 4s electrons of iron take part in the charge transfer process. A possible resolution of the contradiction between the variation of magnetic moment and the counter charge transfer to the "rigid band-donor" model is given.