

α -TM-Zr 合金的磁性质与 invar 效应

黄志高 王建平

福建师范大学物理系, 福州, 350007

1989年6月2日收到

本文报道液氮温度下 α -Fe_{90-x}Co_xZr₁₀ ($x = 0, 4, 10, 20$) 和 Fe_{90-y}Cr_yZr₁₀ ($y = 4, 7, 13, 16$) 系列合金的穆斯堡尔谱. 结果表明, 上述合金存在两种不同的磁状态, 它们的超精细参数随 3d 过渡金属的平均外层电子数 a 的变化曲线在 $a = 8$ 附近存在异常现象, 这体现了低 Co, Cr 的 α -Fe-(Co, Cr)-Zr 合金的 invar 效应. 约化超精细场随约化温度的变化结果表明了 α -Fe_{90-x}Co_xZr₁₀ ($x = 10, 20$) 具有铁磁行为和 α -Fe_{90-x}Co_xZr₁₀ ($x = 0, 4$) 中类自旋玻璃行为的存在. 本文还提出了一种新的 α -TM-(过渡金属)-Zr 合金的磁结构模型, 并对其进行了详细的讨论.

PACC: 7550K; 7680

一、引 言

由于 α -TM-Zr 合金具有许多不同于 α -TM-ME (类金属), TM-RE (稀土金属) 的性质, 表现出异常的行为, 而引起人们极大的兴趣. α -Fe₉₀Zr₁₀ 和低 Co, Ni 掺入的 α -Fe-(Co, Ni)-Zr 合金不同于 α -Fe-B 合金仅存在 invar 效应而同时具有 invar 效应^[1,2]和混磁性(类自旋玻璃行为)^[3,4]. 最近 Kaul 等人^[5]把这种差异归因于 α -TM-Zr 合金中双峰分布的内磁场的低场峰起了重要的作用. 它们具有弱巡游铁磁性^[6]. Yamamoto 等人^[7]已得到了 α -TM-Zr 合金具有较大结构起伏的约化超精细场与约化温度的关系. 为了解释上述的异常行为, 人们先后提出了局域自旋模型^[2,8]、巡游电子模型^[6]以及“无限的三维铁磁网络加上有限的自旋原子团”模型^[9]等. 但这些模型的建立大多各自基于个别的实验事实, 尚缺乏一致的图象.

由于 Fe-Co, Fe-Ni 原子间比 Fe-Fe, Co-Co, Ni-Ni 具有更强的铁磁耦合作用, 所以在 α -Fe₉₀Zr₁₀ 合金中 Co, Ni 取代 Fe 将导致居里温度 T_c 、超精细场 $\bar{B}_{hf}$ 、磁化强度 μ_F 等物理量的急剧变化. 当 Co, Ni 的掺入超过一定量时, Fe-Co, Fe-Ni 的强铁磁性耦合将足以破坏原来的 α -Fe₉₀Zr₁₀ 合金中反铁磁耦合而使得反铁磁性完全消失表现出非晶态铁磁性, 这已被许多实验所证实^[2,9-11]. 但是, Cr, Mn 等 Fe 原子左边的元素对 α -Fe₉₀Zr₁₀ 合金的影响研究甚少, 除了在文献[10]对 α -Fe-Cr-Zr 合金进行顺磁性研究外, 它们在 T_c 之下的磁行为还未见报道. 本文着重研究 α -Fe-(Co, Cr)-Zr 合金的低温磁行为及约化超精细场随约化温度的关系, 并提出一种新的磁结构模型.

二、实验方法

a-Fe-(Co, Cr)-Zr 系列样品的制作详见文献[10]. 77 K 下系列非晶合金的穆斯堡尔谱是在中国科学院福建物质结构研究所电磁驱动的等加速振动的穆斯堡尔谱仪上测得的. 室温下系列合金和 200 K 下 a-Fe₉₀Zr₁₀ 的穆斯堡尔谱在有微型制冷机配备的穆斯堡尔谱仪上测得的. 所测得的谱采用改进型 Hesse 法和不求逆矩阵等方法在 IBMPC/XT 微机上拟合处理.

三、结果与讨论

图 1 给出 a-Fe₉₀Zr₁₀ 和 a-Fe₈₀Co₁₀Zr₁₀ 合金在室温和 77 K 下的穆斯堡尔谱. 由图 1 可见, a-Fe₉₀Zr₁₀ 的穆斯堡尔谱由室温时的顺磁谱变为 77 K 时的六线谱. a-Fe₈₀Co₁₀Zr₁₀ 的第一、六谱线间隔变大, 且仍有分裂, 第二、五谱线的高度明显下降, 这意味当温度下降时, a-Fe₈₀Co₁₀Zr₁₀ 的超精细场明显增加和其中的磁畴结构发生了改变. 这些结果与图 2 给出的系列合金的超精细场分布曲线 $P(B_{hf})$ 是一致的. 为了方便起见, 以 A_x 表示 a-Fe_{90-x}Co_xZr₁₀ ($x = 0, 4, 10, 20$) 和 B_y 表示 a-Fe_{90-y}Cr_yZr₁₀ ($y = 4, 7, 13, 16$) 的系列合金. 从图 2 可以看到, 在 77 K 时, a-Fe_{90-x}Co_xZr₁₀ ($x = 10, 20$) 两合金仍具有双峰分布, 且高场峰的峰位几乎不随温度改变, 这意味着在合金中可能存在一种不随温度改变的 Fe 原子团, 即 Fe 原子与周围原子的间距处于极小值, 这个原子团是富 Fe 的, 并对应

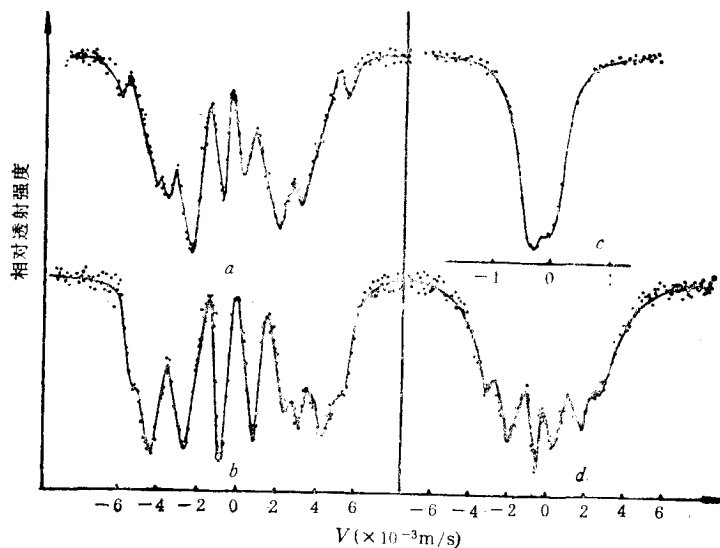


图 1

a 和 b 为室温和 77 K 下 a-Fe₈₀Co₁₀Zr₁₀ 的穆斯堡尔谱; c 和 d 为室温和 77 K 下 a-Fe₉₀Zr₁₀ 的穆斯堡尔谱

反铁磁性耦合^[10]。但是,低场峰随着 T 的下降急剧右移,它表明 Fe-Co 原子的磁耦合强烈地依赖于 Fe-Co 原子的间距。高场峰的存在与 Kaul 等人^[9]的结果不一致。

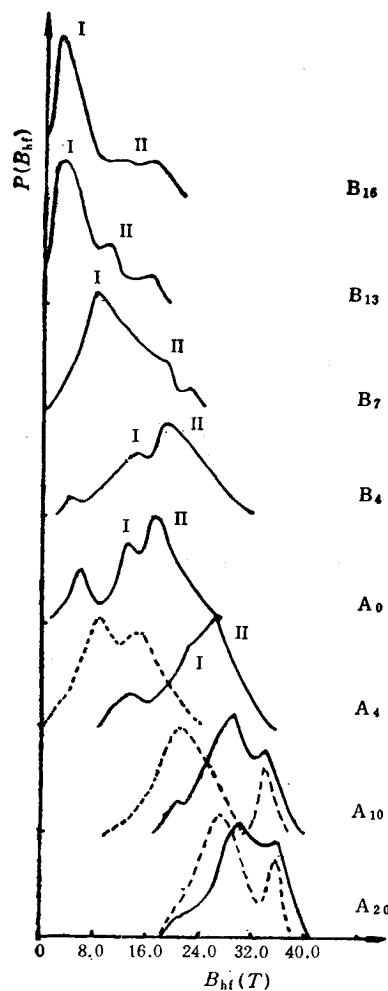


图2 A_x ($x = 0, 4, 10, 20$) 和 B_y ($y = 4, 7, 13, 16$) 的室温(虚线)和 77 K (实线)下的超精细场 $P(B_{hf})-B_{hf}$ 分布

$a\text{-Fe}_{86}\text{Co}_4\text{Zr}_{10}$, $a\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 和 $\text{Fe}_{90-y}\text{Cr}_y\text{Zr}_{10}$ 的 $P(B_{hf})$ 有双峰分布(还附一小肩峰),且随着 Co 含量减少,Cr 含量增加, I 峰几率逐步增加且左移(除 $a\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 异常外),直至在 $a\text{-Fe}_{77}\text{Cr}_{13}\text{Zr}_{10}$ 和 $a\text{-Fe}_{74}\text{Cr}_{16}\text{Zr}_{10}$ 出现零磁场几率不为零。而 II 峰的几率由大逐步减小也左移。可以认为, II 峰对应于铁磁耦合

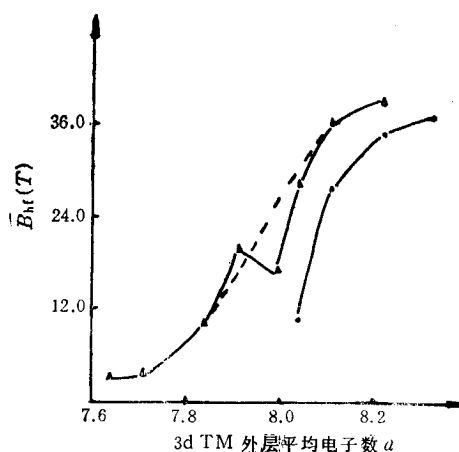


图3 $a\text{-Fe}_{90-x}\text{Co}_x\text{Zr}_{10}$ ($x = 0, 4, 10, 20$) 和 $a\text{-Fe}_{90-y}\text{Cr}_y\text{Zr}_{10}$ ($y = 4, 7, 13, 16$) 的 $\bar{B}_{hf}$ 随 a 的变化

▲为 77 K; ●为 292 K

的 Fe 原子团, I 峰对应于反铁磁耦合的 Fe 原子团。这一结果与文献[10]是一致的。Kaul 等人^[9]认为 $a\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 不同于 $a\text{-Fe-B}$ invar 合金同时具有 invar 效应和混磁性的原因在于低场峰贡献。人们已发现 $a\text{-Fe}_{90\pm x}\text{Zr}_{10\mp x}$ 和低掺 Co, Ni 的 $a\text{-Fe-(Co,Cr)-Zr}$ 合金的 invar 效应和混磁性^[1-4],因为低 Cr 的 $a\text{-Fe}_{90-y}\text{Cr}_y\text{Zr}_{10}$ 具有与 $a\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$, $a\text{-Fe}_{86}\text{Co}_4\text{Zr}_{10}$ 类似的 $P(B_{hf})$ 分布,所以可以预料低 Cr 的 $a\text{-Fe}_{90-y}\text{Cr}_y\text{Zr}_{10}$ 合金也具有 invar 效应和混磁性。

图3和图4分别给出 $a\text{-Fe}_{90-x}\text{Co}_x\text{Zr}_{10}$ 和 $a\text{-Fe}_{90-y}\text{Cr}_y\text{Zr}_{10}$ 系列合金的超精细场 $\bar{B}_{hf}$ 、同质异能移位 Δ_{is} (相对于 $\alpha\text{-Fe}$) 随 3d 过渡金属外层平均电子数 a 的变化曲线。从图3和文献[9,10]的结果,可以看到,在高 Co 含量区和高 Cr 含量区, $\bar{B}_{hf}$ 随 a 的变化趋势与 O'Handley 等人^[13]研究 $a\text{-TM-B}_{20}$ 时得到的磁矩随 a 的变化关系基本上是一致的。但

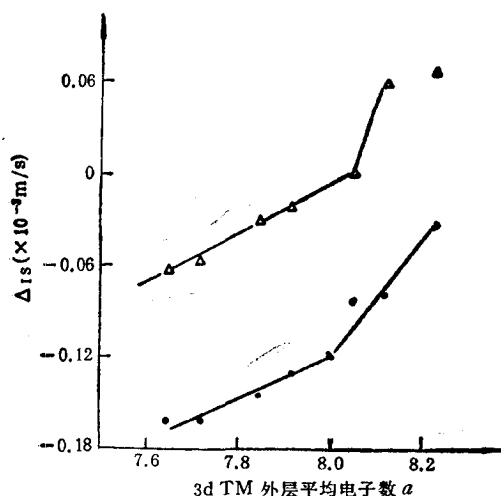


图4 a-Fe_{90-x}Co_xZr₁₀ ($x=0, 4, 10, 20$)和
a-Fe_{90-y}Cr_yZr₁₀ ($y=4, 7, 13, 16$)的 Δ_{is}
随 a 的变化

符号说明同图3

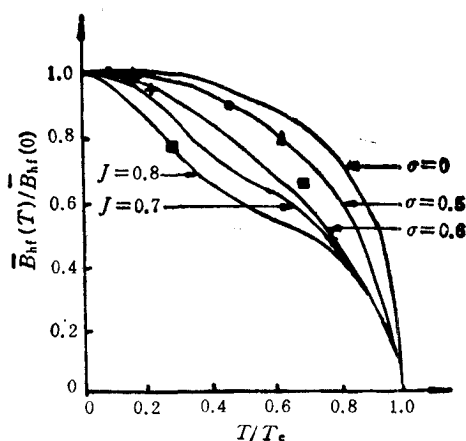


图5 a-Fe_{90-x}Co_xZr₁₀ ($x=0, 4, 10, 20$)的
约化超精细场随约化温度的变化曲线 ● 为
A₂₀; ▲ 为 A₁₀; + 为 A₄; ■ 为 A₀

是,在 a-Fe₉₀Zr₁₀ 附近, $\bar{B}_{hf}-a$ 出现了不同于 a-TM-ME 的异常现象. 这种异常同样表现在 $\Delta_{is}-a$ 的曲线中,在室温或 77 K 下, $\Delta_{is}-a$ 总由两条不同斜率的直线组成且相交于 $a=8$ 附近. 这种异常正是 invar 效应和混磁性所致. 从图 2 和图 3 可以得到 a 在 7.85 到 8.10 之间, a-Fe-(Co, Cr)-Zr 合金应当具有 invar 效应和混磁性行为. 不过偏离 $a=8$ 越远,这两种行为逐步减弱,以致不明显甚至消失.

为了解释非晶态铁磁合金的超精细场 $\bar{B}_{hf}(T)$ 和磁化强度 $\bar{\mu}_{Fe}(T)$ 比晶态合金小,且随温度 T 更为迅速地减小,许多作者进行了理论和实验的探索^[12,14]. 他们认为由于非晶态铁磁体中磁性原子的无规分布,使得磁性原子间的交换作用 J_{ij} 具有一定的分布,且存在一个涨落起伏 ΔJ_{ij} . 当引入结构起伏 $\delta = ((\Delta J_{ij})^2 / \langle J_{ij}^2 \rangle)^{1/2}$ 时, Handrich 等人根据分子场理论,得到了约化超精细场 $\bar{B}_{hf}(T) / \bar{B}_{hf}(0)$ (或 $\sigma = \sigma(T) / \sigma(0)$) 与约化温度 $t(T/T_c)$ 的关系为

$$\bar{B}_{hf}(T) / \bar{B}_{hf}(0) \approx \sigma(T) / \sigma(0) = \frac{1}{2} \{ B_s [X(1 + \delta)] + B_s [X(1 - \delta)] \} \quad (1)$$

式中 $X = 3s/s + 1 \cdot \sigma/t$, σ 为约化磁化强度, B_s 为布里渊函数. 许多作者已采用 (1) 式拟合他们的实验数据^[7,8,15]. Chien 的结果表明晶态 α -Fe 接近于 δ 值为零的曲线, a-Fe₈₀B₂₀ 的曲线在 δ 值为 0.3—0.5 之间. Heiman 等人得到的 a-Fe-Zr 的 δ 值为 0.6—0.8 之间,且认为铁磁性自旋玻璃行为的临界值近似为 0.8. Yamamoto 等人在研究 a-Fe₉₂Zr₈ 和 Fe₉₀Zr₁₀ 时获得了满足不同拟合曲线的两种高、低内磁场,其中高场满足 δ 值为 0.6 的曲线,低场满足弱巡游铁磁性的曲线. 若考虑高、低场的平均,它们应满足 δ 值为 0.6—0.8 的曲线. 以 Shen Bao-gen 等人^[9]在 4.2 K 时测得的 Fe 原子磁矩 $\bar{\mu}_{Fe}$ 和 Deppe 等人^[4]所获得的 $\bar{B}_{hf}(T) / \bar{\mu}_{Fe}(T)$ (4.2 K) 的平均值 13.50 T/ μ_B 近似确定 0K 时 a-

$\text{Fe}_{90-x}\text{Co}_x\text{Zr}_{10}$ ($x = 0, 4, 10, 20$) 的超精细场 $\bar{B}_{\text{hf}}(O)$ 分别为 21.28, 24.52, 28.97 和 31.52 T. 根据在室温 (292K), 77 和 200 K 下测得的 $\bar{B}_{\text{hf}}(T)$, 得到约化超精细场与约化温度的变化曲线如图 5 所示 (A_x 的居里温度, $x = 0, 4, 10, 20$, 分别为 288, 380, 480, 640 K)^[9]. 从图 5 看到, $a\text{-Fe}_{70}\text{Co}_{20}\text{Zr}_{10}$ 和 $a\text{-Fe}_{80}\text{Co}_{10}\text{Zr}_{10}$ 的 δ 值为 0.5, 与 $a\text{-TM-ME}$ 的 δ 值基本一致 ($\delta = 0.3-0.5$)^[14,15], 它们应是非晶态铁磁体. $a\text{-Fe}_{88}\text{Co}_4\text{Zr}_{10}$ 和 $a\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 的 δ 值为 0.6—0.8, 这与文献 [4,7] 的结果一致, 结合图 2 的超精细场的双峰分布, 其结果同样表明这两种合金既存在强铁磁性耦合, 又存在弱巡游铁磁性. 同时, δ 值接近或等于 0.8, 意味着这些合金存在混磁性. 而事实上, Hiroyoshi 等人^[3,4]已证实了 $a\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 和低 Co 区 $a\text{-Fe}_{90-x}\text{Co}_x\text{Zr}_{10}$ 的混磁性行为. 上述的结果进一步证实了 Handrich 等人关于磁交换作用的涨落分布对非晶态磁性具有重要作用的理论预言.

许多作者基于不同的实验事实, 提出了他们各自的磁结构模型. Ohnuma 等人^[11-13]以 $a\text{-TM-Zr}$ 合金的 invar 效应和超精细场、磁矩的异常行为, 提出了铁磁和反铁磁态共存的局域自旋模型, 以后也用以解释了混磁性. 关于 $a\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 合金中反铁磁耦合的存在已有人用穆斯堡尔谱做了研究^[4,5,10], 并被 X 射线吸收精细结构及小角 X 射线散射所证实^[16,17]. Kaul 等人^[6]根据磁化强度随温度的变化规律偏离 $T^{3/2}$ 和异常大的极化率等实验事实, 提出了 $a\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 合金中存在两种磁性电子, 一种是巡游电子, 它导致了铁磁性(单粒子贡献)和 invar 异常; 另一种则是局域化电子, 它导致了铁磁性(自旋波贡献)和混磁性. 但这种理论还缺乏有力的实验支持, 且也无法很好地解释 invar 效应和混磁性的起源. 不过, 弱巡游铁磁性已被穆斯堡尔谱的研究所证实. 最近 Kaul^[5] 根据 $a\text{-Fe}_{100-x}\text{Zr}_x$ 的铁磁-顺磁相变的临界参数满足三维 (3D) 晶态 Heisenberg 模型的理论计算及 Widom 标度关系^[18], 提出了 $a\text{-Fe-Zr}$ 的自旋系统 ($T < T_c$) 为: 无限的铁磁网络 (3DFM) 和有限的自旋原子团, 有限的自旋原子团通过阻挫自旋“孤立”而处于 FM 之中. 弱巡游铁磁性和 invar 效应是 FM 的内部性质, 超精细场宽的低场峰是由于自旋原子团和阻挫自旋具有宽分布的弛豫率所致. Ryan 和 Saito 等人也提出了各自的模型^[19,20].

在本工作和其它许多实验中, 已证实 invar 效应、混磁性、弱巡游铁磁性和反铁磁性的存在, 然而模型的建立都片面地基于某些实验事实, 还缺乏统一的物理图象. 作者认为 $a\text{-Fe-Zr}$ 及其低 TM 掺入的合金的自旋系统 ($T < T_c$) 为: 无限的 3DFM 和有限的自旋原子团, 它们的内部磁性原子间是铁磁性耦合(对应于 $P(B_{\text{hf}})$ 中的高场峰, 代表非晶态铁磁性), 3DFM 表现了类似于晶态铁磁体的相变临界行为; 3DFM 与自旋原子团的联结是通过阻挫自旋的桥梁作用, 由于自旋原子团在 3DFM 中的无规取向, 导致了在它们的交界区部分阻挫自旋与 FM 和自旋原子团中自旋间存在反铁磁性耦合, 阻挫自旋的排列是一种“漂移轴 (wandering axis)”分布^[19]. 由于铁磁与反铁磁耦合的共存, 导致了 invar 效应、混磁性以及极高外磁场下 (200 T) 磁化强度仍不饱和, 异常大的极化率正是由于阻挫自旋的存在而引起的, 即反铁磁性耦合所致, 这与文献 [5—7] 的结果一致. 而阻挫自旋正是 invar 晶态 Fe-35at%Ni 和 $a\text{-Fe-B}$ 合金所没有的. 弱巡游铁磁性类似于掺 Mn 的 Fe-Mn 合金^[7], 显然, 掺入的 Mn 与 Fe 的 3DFM 之间的反铁磁性耦合完全类似于阻挫自旋与 3DFM 的反铁磁相互作用, 这就很好地解释了文献 [6, 7] 及本文中所示的弱巡游铁磁性的结果. Ni, Co 原子的掺入, 由于 Fe-Ni, Fe-Co 的磁相互作用

大于 Fe-Fe, Ni-Ni 和 Co-Co, 导致了阻挫自旋区域的减小并破坏了自旋原子团, 使铁磁性加强. 相反 Cr, Mn 原子的加入, 将增加阻挫自旋的区域, 并进而破坏自旋原子团和 FM, 使反铁磁性加强. 图 2 的实验结果证明了这一点.

对中国科学院福建物质结构研究所王友桐研究员的帮助, 蔡文长期给予的鼓励和帮助, 表示感谢.

- [1] K. Shirakawa *et al.*, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-16**(1980), 910.
- [2] S. Ohnuma *et al.*, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-16**(1980), 1129.
- [3] H. Hiroyoshi *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 2226.
- [4] P. Deppe *et al.*, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-20**(1984), 1367.
- [5] S. N. Kaul *et al.*, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 9248.
- [6] S. N. Kaul *et al.*, *Phys. Rev.*, **B27**(1983), 6923.
- [7] H. Yamamoto *et al.*, *J. Magn. Magn. Mat.*, **31—34**(1983), 1579.
- [8] N. Heiman *et al.*, *Phys. Rev.*, **B19**(1979), 1623.
- [9] Shen Bao-gen *et al.*, *Chinese Phys. Lett.*, **2**(1985), 75.
- [10] 黄志高, 物理学报, **38**(1989), 1698.
- [11] R. Krishnan *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **55**(1984), 1823.
- [12] 金吉敬人, 李振亚, 物理学进展, **3**(1987), 264.
- [13] R. C. O'Handley *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **29**(1976), 330.
- [14] T. Kaneyoshi, *Amorphous Magnetism*, CRC Press, Boca Raton, (1984).
- [15] C. L. Chien, *Phys. Rev.*, **B18**(1978), 1003.
- [16] M. Ghafari *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods*, **199**(1982), 197.
- [17] H. Terauchi *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **52**(1983), 3454.
- [18] S. N. Kaul, *J. Phys., F*, **18**(1988), 2089.
- [19] D. H. Ryan *et al.*, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 8630.
- [20] N. Saito *et al.*, *J. Phys. F*, **16**(1986), 911.

MAGNETIC PROPERTIES AND INVARI EFFECT OF a-TM-Zr ALLOYS

HUANG ZHI-GAO WAN JIAN-PIN

Department of Physics, Fujian Teachers University, Fuzhou, 350007

(Received 2 June 1989)

ABSTRACT

In this paper, the Mössbauer spectra of a-Fe_{90-x}Co_xZr₁₀ ($x=0,4,10,20$) and Fe_{90-y}Cr_y•Zr₁₀ ($y=4,7,13,16$) alloys were studied at 77K. The results indicate that two different magnetic states exist in a-Fe-(Co, Cr)-Zr alloys, the dependence of hyperfine parameters on the average outer electron concentration a of the 3d TM atom show anomalies in the vicinity of $a=8$, which implies the invar effect of a-Fe₉₀Zr₁₀ and a-Fe-(Co, Cr)-Zr with low Ca(Cr). The reduced temperature dependence of the reduced hyperfine field reveal the existence of amorphous ferromagnetism in a-Fe_{90-x}Co_xZr₁₀ ($x=10, 20$) and the spin-grass-like behavior in a-Fe_{90-x}Co_xZr₁₀ ($x=0,4$). A new magnetic structure model are suggested and discussed.

PACC: 7550K; 7680