

纳米 FeAl 合金的磁共振谱分析^{*}

侯碧辉¹⁾ 睢云霞²⁾ 韩世莹²⁾ 易 俗¹⁾ 沈保根³⁾

¹⁾(中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

²⁾(南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

³⁾(中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100080)

(1997 年 11 月 10 日收到; 1998 年 9 月 5 日收到修改稿)

在与晶粒组元相当的包裹纳米 FeAl 晶粒的无序界面或/和表面组元中, 存在 Fe-Al-Fe 电子的超交换作用或/和 Fe-Fe 交换作用, 使多晶 FeAl 合金因晶粒纳米化出现非磁性—磁性转变. X 波段(频率为 9.48GHz)的电子自旋共振(ESR)实验表明多晶 FeAl 合金没有磁共振信号. 纳米晶样品的铁磁共振(FMR)信号是一个线宽 ΔH_{pp} 为 8×10^4 A/m 以上的宽峰. 还观测到纳米晶体样品中 Fe^{2+} 离子的 ESR 精细结构双峰, 两峰间隔为 1.316×10^5 A/m, 每个峰的线宽 ΔH_{pp} 小于 800 A/m. 顺磁性 Fe^{2+} 离子的组态为 $3d^5 4s^1$, 自旋 $S=1$, 其零磁场劈裂 D 为 2.448 GHz(或 10.12×10^{-6} eV). 顺磁性 Fe^{2+} 的 ESR 双峰叠加在铁磁性的 FMR 宽峰上形成 FMR 谱线上的两个类似共振奇点的尖峰.

PACC: 7650; 7550B

1 引 言

金属以及金属合金的电学和磁学性质很大程度上取决于共有化电子, 而共有化电子的自由行程很长. 对于金属以及金属合金纳米材料, 它们的晶粒细化引起相当多的共有化电子的自由行程大为减小, 从而导致电学和磁学性质的转变, 甚至出现一些奇特的现象. 我们曾用铁磁共振(FMR)方法, 研究过 NiAl 合金晶粒纳米化引起的非磁性—磁性转变^[1,2], 普通大块多晶 NiAl 合金只具有很弱的 Pauli 顺磁性, 没有磁共振信号; 平均粒径为 8.6 nm 的 NiAl 在低温下是铁磁性的, 其居里温度为 124 K, FMR 信号在 100—200 K 温度范围随升温而明显减弱. NiAl 合金晶粒纳米化还引起电阻率增大^[3], 亦即金属的非磁性—磁性转变同时伴随着金属—绝缘体转变, 电性和磁性转变的根源很大程度上在于相当一部分(共有化)扩展态电子因自由行程的减小而变成定域态电子.

我们发现 $\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}$ ($x=0.5, 0.4, 0.3$) 合金也存在晶粒细化引起的非磁性—磁性转变, 实验情况将另文详述. 本文仅就纳米 FeAl 合金的 FMR 谱, 及观测到的 Fe^{2+} 电子自旋共振(ESR)双峰进行讨论. 观测到 FMR 的宽峰谱线和 ESR 窄线双峰叠加而形成 FMR 的宽峰谱线上类似共振奇点的两个尖峰. 类似的共振谱线在其他含 Fe 物质的 FMR 实验中也时有发现.

^{*} 国家高技术研究发展计划强辐射实验室科学基金(批准号: 9704)资助的课题.

2 实 验

大块合金 FeAl 是在电弧炉中用高纯度的金属 Fe 和 Al 炼制而成, 其中 Fe 和 Al 的原子数之比为 $1:1$. 将用多层绝缘纸包裹的大块 FeAl 合金强力敲砸, 取出一较大碎块(尺寸约为 $3\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$) 作为样品 1, 一部分碎块用绝缘纸包裹继续砸碎, 筛选取出一些作为样品 2(颗粒直径约为 1 mm), 另一部分碎块用作高能球磨方法制备超细样品的原料. 选用不同半径的非磁性硬质不锈钢小球, 球与原料的质量比最初为 $8:1$. 为了避免氧化, 采用真空球磨罐, 球磨前用真空泵将罐内气压抽至不能进一步降低, 关闭真空泵, 向罐内充入 Ar 气作为保护气体, 直到气压略低于大气压, 然后再抽真空. 如此重复三次, 罐中 Ar 气浓度已相当高, 基本保证样品在球磨过程中不被氧化. 球磨机的转速为 200 r/min . 样品 3 的球磨时间为 20 h .

X 射线衍射(XRD)分析用 Cu 靶, 其 $K\alpha$ 线的波长 λ 为 0.154 nm . 衍射角 2θ 为 20° — 80° . 图 1 是样品 2 和样品 3 的 XRD 图.

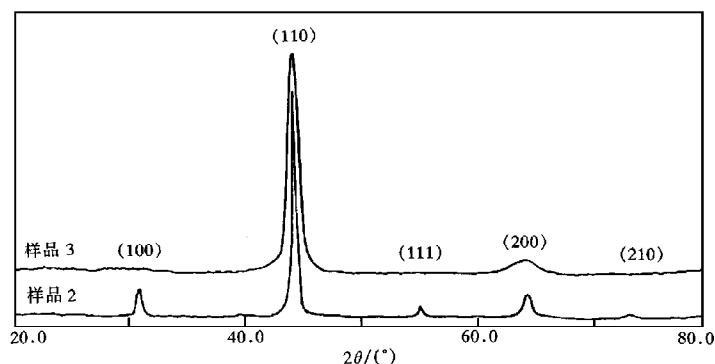


图 1 样品 2 和样品 3 的 XRD 图

样品的磁性用直流磁滞回线仪测定, 室温下 $(6.366 - 6.366) \times 10^5\text{ A/m}$ 磁场范围内样品的 $M-H$ 磁滞回线如图 2 所示. 简单地用永磁体检验, 样品 1 不能被永磁体吸起, 样品 2 和样品 3 都能被永磁体吸起.

室温下测量了三个样品的 ESR 谱线, 样品质量为 20 mg , 微波频率为 9.48 GHz . 实验结果如图 3 所示.

3 结果与分析

从样品 2 的 XRD 峰可知经电弧炉的高温熔炼, 球磨原料本身已是化合好的多晶 FeAl 合金. 采用高能球磨的目的并不在于合金化, 只是通过球磨的强力撞击、研磨和搅拌, 将多晶大颗粒破碎成小颗粒, 每个小颗粒内的晶粒碎裂为超细晶粒, 这与旨在通过高能球磨合金化的 Shingu 的方法不同.

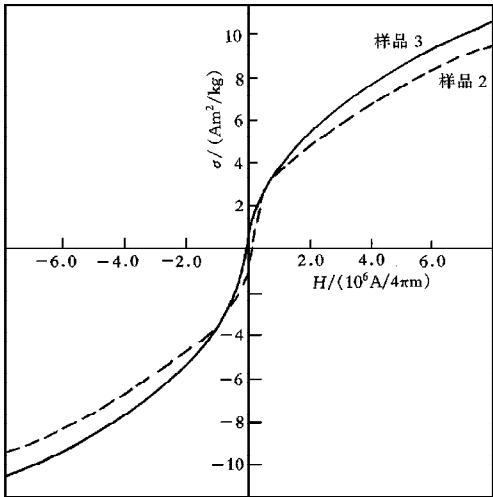


图 2 样品 2 和样品 3 的 M-H 磁滞回线

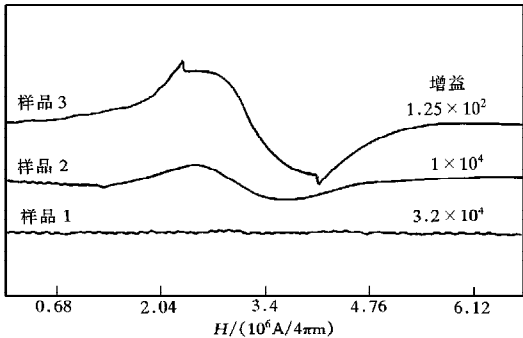


图 3 室温下三个样品的 ESR 谱线

三个样品的组分相同,样品的 XRD 衍射峰与 FeAl 的标准 XRD 卡片的衍射峰一一对应,是简单立方结构,晶格常数为 0.289 nm. 从图 1 可以看出样品 2 属 B_2 型结构 ($Pm3m$). 球磨后样品 3 的 (110) 面和 (200) 面的 XRD 衍射峰明显比样品 2 的宽化,而且有的 XRD 弱峰,如 (100) 面、(111) 面和 (210) 面衍射峰甚至消失,样品 2 的 (100) 面衍射线的峰值比 (200) 面的大,且峰宽比 (200) 面的窄,如果仅仅是晶粒细化, (100) 面衍射峰在样品 3 中也应当出现,不至于因宽化而消失. 球磨的强力撞击不仅使多晶大颗粒破碎成纳米超细小颗粒,而且使部分合金原子分布无序化,其结构由 B_2 型转变为 A_2 型 ($Im3m$),导致样品 3 (100) 面衍射峰消失. 参照 Scherrer 公式^[4],利用最强的 (110) 面衍射峰 (衍射角 2θ 为 44.18°) 半峰宽度 $\Delta\theta$ 求出样品 3 的平均晶粒尺寸为 10 nm. 从样品的 XRD 谱上未观测到其他杂相.

样品的组分相同,它们磁性的差异与晶粒尺寸有关. FeAl 合金的硬度大,样品 1 经受的敲砸时间较短,强度较小,基本保持颗粒内部仍是大块多晶,晶粒大于 100 nm; 样品 2 经受的敲砸时间较长,强度较大,不仅使颗粒破碎,而且使颗粒内部分晶粒碎裂变细,出现少量粒径小于 100 nm 的晶粒; 样品 3 经过长达 20 h 的机械球磨、强力撞击、研磨和搅拌,不仅使颗粒破碎,而且使颗粒内几乎全部晶粒碎裂变细,特别是晶粒纳米化而出现与晶粒结构体积相当的无序界面和表面结构,在无序结构中相当于晶粒位错线和位错面上会出现 Fe-Fe 直接交换作用,从而产生纳米范围的磁有序. 三个样品的结构差异导致它们磁性的差异,大块多晶的样品 1,不能被永磁体吸起,没有 ESR 信号,只有很弱的 Pauli 顺磁性. 样品 2 在室温下已被永磁体吸起, ESR 信号很弱,从图 2 样品 2 的 M-H 磁滞回线看出它已具备磁有序的 M-H 非线性特征. 样品 2 和样品 3 的 M-H 磁滞回线的主要参数列于表 1, 其中 M_s , M_r 和 H_c 分别是饱和磁化强度、剩余磁化强度和矫顽力. 从表 1 看出样品 3 的磁性比样品 2 的明显增强,特别是样品 3 的 M_r 比样品 2 的大一个数量级,这表明样

品 3 中 Fe-Fe 的交换耦合作用明显增强。

图 3 三个样品的磁共振谱线强度的明显不同反映出与磁性转变相应的变化。大块多晶的样品 1, 只有很弱的 Pauli 顺磁性, 没有磁共振信号。样品 2 的磁共振信号很弱, 但线宽 ΔH_{pp} 已相当大, 约为 8.75×10^4 A/m, 表明已存在少量 Fe-Fe 电子的交

表 1 室温下 M-H 磁滞回线的主要参数		
	样品 2	样品 3
$M_s/(Am^2/kg)$	0.95	10.5
$M_r/(Am^2/kg)$	0.036	0.53
$H_c/(10^3 A/m)$	17.5	27.9

换耦合作用, 或 Fe-Al-Fe 电子的超交换作用, 磁共振信号已属 FMR 信号。样品 3 的 FMR 信号比样品 2 的明显增强, 线宽 ΔH_{pp} 也增大, 为 1.16×10^5 A/m, 表明 Fe-Fe 的交换耦合作用明显增强。样品的 M-H 磁滞回线和 FMR 信号都表明晶粒纳米化导致磁性增强的转变。这里的磁性转变不同于大块多晶磁性材料晶粒纳米化引起的磁性—非磁性转变^[5-8], 那种转变主要是晶粒纳米化后, 晶粒尺寸小于单畴颗粒的尺寸, 使得磁性变弱, 甚至消失, 而 FeAl 合金的磁性转变与之相反, 大块多晶合金是非磁性的(虽然 Fe 金属是铁磁性元素), 晶粒纳米化后样品出现了弱磁性。FeAl 合金的磁性转变主要有两方面原因, 一方面是合金组分中有铁磁性元素, 另一方面是晶粒纳米化无序的界面和表面结构使共有化电子的自由行程大为减小, 有的甚至局域化, 这样就有可能产生 Fe-Al-Fe 电子的超交换作用, 或 Fe-Fe 交换作用, 而使纳米晶样品具有磁性。纳米 FeAl 晶粒本身是非磁性的, 磁性是出在包裹纳米晶粒的无序界面和表面结构内, 晶粒越小, 界面和表面组分越大, 可能出现磁性的区域越大, 样品的磁性越强。

此外, 样品 3 的 FMR 谱上还有两个陡然跳跃的尖峰, 是两个线宽很小的 ESR 信号 (ΔH_{pp} 小于 800 A/m)。类似这种成对出现, 而且强度相等的尖峰 ESR 信号的情况在其他 Fe_xAl_{1-x} 合金 ($x=0.4, 0.3$) 纳米晶样品及一些含 Fe 的化合物, 特别是含 Fe 的钙钛矿氧化物中也时有发现, 而在 Ni_xAl_{1-x} 合金 ($x=0.5, 0.4, 0.3$) 纳米晶样品中未见到, 因此这两个小的 ESR 峰与 Fe 离子有关。关于 Fe 的磁性一直是人们关心的问题。对铁磁性有贡献的是 3d 电子, 与铁磁性相关的交换作用引起的 FMR 的线宽均较大。这两个 ESR 信号的线宽 ΔH_{pp} 小于 800 A/m。考虑到这两个 ESR 信号具有三个特点: 两峰之间裂距大 (1.316×10^5 A/m), 两峰具有相等的强度和线宽, 每个峰的线宽都很小。我们认为这是在纳米晶粒表面和界面孤立的顺磁性 $Fe^{2+}(3d^5, 4s^1)$ 离子的精细结构 ESR 信号。

首先, 两峰具有相等的强度和线宽, 每个峰的线宽都很小(小于 800 A/m), 显然是 $S=1$ 的顺磁性离子 ESR 信号, 而且是有零磁场分裂的 ESR 谱; 从一般性电荷平衡的角度考虑有顺磁性的 Fe^{2+} 离子, 似乎相应地应当有负离子, 不过对纳米合金而言, 有大量的共有化电子, 在合金纳米晶粒表面和界面存在零星孤立的顺磁性 Fe^{2+} 离子对电荷平衡几乎没有影响。其次, 从 ESR 信号强度估计顺磁性 Fe^{2+} 的浓度小于 0.1%, 正是由于顺磁性 Fe^{2+} 离子是零星的、孤立的(Fe^{2+} 离子之间没有自旋耦合), 并且是在纳米晶粒表面和界面, 因而从 XRD 谱上观测不到。再者, ESR 测试可以区分 Fe^{2+} 离子之间是否有自旋耦合, 如果有自旋耦合, 则共振谱线宽, 是 FMR 谱线, 如果没有自旋耦合, 则共振谱线窄, 是 ESR 谱线。因而上述双峰信号是 Fe^{2+} 离子的, 而且是孤立的顺磁性 Fe^{2+} 离子的 ESR 谱。

在强晶场低自旋情况下, 3 d⁵ 电子的自旋 $s=1/2$, 4 s¹ 电子的自旋 $s=1/2$, $Fe^{2+}(3 d^5$

$4s^1$ 离子的总自旋 $S=1$. 晶场引起它的自旋三重态 ($m_s=0, \pm 1$) 能级的零磁场劈裂 $D=|E_0-E_{\pm 1}|$, 出现精细结构的 ESR 谱. 实验得出两个 ESR 信号的共振磁场分别为 $H_1=1.8510 \times 10^5$ A/m, $H_2=3.2468 \times 10^5$ A/m, 微波频率 $f=9.4796$ GHz, 可求得零磁场劈裂 $D^{[9]}$. $D=\frac{H_2-H_1}{H_2+H_1}f=2.5956 \times 10^9$ Hz $=10.734 \times 10^{-6}$ eV. 大块 FeAl 合金晶粒细化使一些共有化电子的自由行程大为减小, 有的甚至成为定域态电子. 在纳米材料样品中, 由于有相当部分的无序组元, 出现零星的顺磁性 Fe^{2+} 离子不足为奇, 只是 ESR 实验表明 Fe^{2+} 离子的组态是 $3d^5 4s^1$, 而不是 $3d^6$. 因为 $3d^6$ 在强晶场低自旋情况下, 自旋 $S=0$, 没有 ESR 信号, 而在弱晶场高自旋情况下, 自旋 $S=2$, 则 $m_s=\pm 2, \pm 1, 0$. 晶场引起自旋五重态能级劈裂出现的精细结构得出的 ESR 谱将不止是两个 ESR 峰, 因此这不是 $Fe^{2+}(3d^6)$ 离子的 ESR 信号. 众所周知, 过渡族金属的 $3d$ 电子能带与 $4s$ 电子能带有交叠, $3d$ 电子能带窄, 态密度高, $4s$ 电子能带宽, 态密度低, $4s$ 电子能带的底部低于 $3d$ 电子能带底部, 明显的例子是 Cr 原子 ($3d^5 4s^1$) 和 Mn 原子 ($3d^5 4s^2$), 它们的组态不是 $3d^6$ 和 $3d^7$. 因晶粒纳米化使 $4s^1$ 电子由多晶情况下的共有化 (或扩展态) 电子变成定域态电子, 而且在样品中这样的一些 $Fe^{2+}(3d^5, 4s^1)$ 离子为数很少, 只是孤立地、零星地以顺磁状态存在于晶粒表面或界面. 通常的磁性测量由于被很强的铁磁性所掩盖, 发现不了它的存在. 纳米 FeAl 合金的磁性不是很强, 而且 ESR 谱仪测的是一次微分信号, 精度较高, 因而能测到它.

其他一些含 Fe 的化合物, 特别是含 Fe 的钙钛矿氧化物中 Fe 离子的活性较强, 也发现有类似的 ESR 谱的突变锐峰或共振奇点, 很可能也是由于存在顺磁性 $Fe^{2+}(3d^5, 4s^1)$ 离子, 而且有零场劈裂的缘故.

一些含 Fe 的氧化物中存在 Fe^{2+} 离子是很可能的, 重要的是在纳米 FeAl 合金中测到了顺磁性 $Fe^{2+}(3d^5, 4s^1)$ 离子的 ESR 谱. 如前所述, 金属以及金属合金的电学和磁学性质很大程度上取决于自由行程很长的共有化电子, 合金晶粒纳米化引起相当一部分共有化电子的自由行程大为减小, 从而导致电学和磁学性质的转变, 因此出现一些偏离多晶合金特性的现象. 从金属能带论方面考虑, 多晶 FeAl 合金晶粒尺寸纳米化导致的能带变窄, 还出现类似非晶的带尾定域态. 一方面由于能带变窄, 自旋相反电子的交换劈裂相对增强, 类似铁磁性金属的能带结构, 发生非磁性—磁性转变. 另一方面由于表面和界面结构无序出现带尾定域态, 能带结构的这种变化会引起金属—绝缘体转变.

4 结 论

由于纳米 FeAl 合金中存在与晶粒组元相当的无序界面或/和表面组元, 使共有化电子的自由行程减小, 引起非磁性 FeAl 合金的磁性转变.

1. 多晶 FeAl 合金只有很弱的 Pauli 顺磁性, 没有磁共振信号. 纳米 FeAl 具有软磁性, 有一个线宽 ΔH_{pp} 大于 8×10^4 A/m 的宽峰 FMR 信号. 这是由于在包裹纳米 FeAl 晶粒的无序界面或/和表面组元中, 存在 Fe-Al-Fe 电子的超交换作用或 Fe-Fe 交换作用而使纳米 FeAl 样品具有磁性.

2. 实验还观测到纳米 FeAl 中组态是 $3d^5, 4s^1$ 的顺磁性 Fe^{2+} 的精细结构 ESR 双峰, 两峰间隔力 1.316×10^5 A/m, 每个峰的线宽 ΔH_{pp} 小于 800 A/m, 其零磁场劈裂 D 为 2.448 GHz (或 10.12×10^{-6} eV). Fe^{2+} 离子的 ESR 双峰叠加在铁磁性的 FMR 宽峰上, 形成 FMR 谱线上的两个类似共振奇点的尖峰.

- [1] Qin Xiao-ying, Zhang Li-de, Hou Bi-hui *et al.*, *Acta Metallurgica Sinica*, **32**(1996), 303(in Chinese).
- [2] Hou Bi-hui, Yi Su *et al.*, *Chinese Journal of Magnetic Resonance*, **14**(1997), 281(in Chinese).
- [3] X. Y. Qin, L. D. Zhang *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **80**(1996), 4776.
- [4] Zhang Li-de, Mu Ji-mei, *Nanometer Materials Science*, 1st ed. (Science and Technology Press of Liaoning, Shenyang, 1994), p. 95(in Chinese).
- [5] Zhou Tie-jun, Wang Dun-hui *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **46**(1997), 2250(in Chinese).
- [6] Liu Tao, Xu Zu-xing *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **45**(1996), 528(in Chinese).
- [7] Liang Yi-ping, Deng Zhao-jing *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **44**(1995), 1244(in Chinese).
- [8] Yang Xie-long, Hu Bing-yuan *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **44**(1995), 1158(in Chinese).
- [9] Qin Zu-wen, *Electron Spin Resonance Spectrum*, 1st ed. (Science Press, Beijing, 1980), p. 35(in Chinese).

MAGNETIC RESONANCE SPECTRUM ANALYSIS IN NANOSTRUCTURED FeAl ALLOY *

HOU BI-HUI¹⁾ XU YUN-XIA²⁾ HAN SHI-YING²⁾ YI SU¹⁾ SHEN BAO-GEN³⁾

¹⁾ (Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

²⁾ (Laboratory of Solid State Microstructure, Nanjing University, Nanjing 210093)

³⁾ (State Key Laboratory of Magnetism, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

(Received 10 November 1997; revised manuscript received 5 September 1998)

ABSTRACT

When the fraction of inordinate component on the interface or/and surface in nanostructured FeAl is comparable to that of crystal grain which is wrapped up in the former, and there exists Fe-Al-Fe superexchange or/and Fe-Fe exchange interactions in the inordinate component on the interface or/and surface, a nonmagnetism—magnetism transition between polycrystall FeAl alloy and nanostructured FeAl would result. There was no signal of magnetic resonance in the bulk polycrystal FeAl from the experimental results of electron spin resonance (ESR) in X wave band with a frequency of 9.48 GHz. The ferromagnetic resonance (FMR) signals were observed in the nanostructured samples, whose line widths ΔH_{pp} were over 8×10^4 A/m. Otherwise, an ESR fine structural signal of double peaks of Fe^{2+} ion was also observed in nanocrystal line samples, the interval of the two peaks was 1.316×10^5 A/m, and the ΔH_{pp} of each peak was smaller than 800 A/m. The configuration of the paramagnetic Fe^{2+} was $3d^5 4s^1$, and spin quantum number was $S=1$, its zero-field splitting D was 2.448 GHz, or 10.12×10^{-6} eV. An overlap of the ESR double peaks of paramagnetic Fe^{2+} and the wide FMR peak resulted in two sharp peaks like resonant singularities on the FMR spectrum.

PACC: 7650; 7550B

* Project supported by the Science Foundation of the High-Power Radiation Laboratory of High Technology Research and Development Plan (Grant No. 9704), China.