

永磁性大块金属玻璃 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 低温磁性的研究^{*}

李 正^{1,2)} 白海洋²⁾ 陈兆甲²⁾ 潘明祥²⁾ 赵德乾²⁾ 王万录¹⁾ 汪卫华²⁾

¹⁾ 重庆大学数理学院应用科学与技术系, 重庆 400044)

²⁾ 中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(2002 年 7 月 25 日收到, 2002 年 12 月 13 日收到修改稿)

研究了 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 大块金属玻璃磁性随温度的变化关系, 结果表明 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 在室温下表现为永磁性, 随着温度的降低, 矫顽力和磁滞回线形状都有很大的变化. 交流磁化率在 18 K 左右出现尖峰而且峰值温度随频率变化, 表明该大块非晶体系中存在自旋玻璃态.

关键词: 大块金属玻璃, 低温磁化率, 自旋玻璃

PACC: 6140D, 7550L

1. 引 言

上世纪 90 年代以来, 人们探索出一系列具有很强的非晶形成能力的大块金属玻璃体系(BMG), 如 Pd-Ni-Cu-P ^[1], Zr-Ti-Cu-Ni-Be ^[2] 等. 1994 年, He 等人^[3]用金属铸模法制备出 Nd 基块体金属玻璃. 1997 年 Inoue 等人^[4-8]用同样的方法制备了最大直径达 15 mm 的 Nd-Fe-Al BMG. Nd 系 BMGs 的发现很快引起了广泛的关注, 因为它有两个显著的不同于其他 BMG 的特点: 一是这种材料在室温下显示永磁性, 矫顽力约为 277 kAm^{-1} ^[4]; 二是没有明显的玻璃转变温度 T_g , 如 Nd-Fe-Al 系 BMG 的差示扫描热分析(DSC)结果观察不到玻璃转变引起的吸热反应, 这与一般大块金属玻璃都具有明显的玻璃转变点和很宽的过冷液相区有很大差别.

材料在低温条件下表现出来的物理性质往往与常温条件下相比有很大的差异. 在低温下, 由于热运动的减弱, 很多常温下无法观察到的物理现象会表现出来. 人们已对 Zr 基的低温电阻和低温比热进行了研究^[9-11], 对于 NdFeAl BMG 的磁性的研究也有很多的报道^[12, 17-20], 但是对低温下的物性研究并不多. 因此, 对大块金属玻璃进行低温物性研究是必

要的.

本文研究了大块金属玻璃 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 在低温下磁性质的变化规律, 发现随着温度的降低, $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 的磁滞回线的形状, 矫顽力 H_c 和饱和磁化强度 M_s 都有很大的变化, 而剩余磁化强度 M_r 的变化不大. 结果还表明 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ BMG 中存在自旋玻璃态.

2. 实验方法

将纯度为 99.9% 到 99.999% 的 Nd, Al, Fe, Co 按所需要的原子百分比精确配好后放在电弧炉中熔炼, 为防止氧化, 在将电弧炉抽真空到达 $2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 后充入氩气, 多次清洗, 然后用氩气作为保护气氛, 并用熔融的钛吸氧. 经反复熔炼多次使之均匀混合, 然后用吸铸的方法把熔体铸入循环水冷却的铜模中, 得到直径为 5 mm, 长度为 100 mm 的棒状大块非晶态样品. 在 Perkin Elmer 公司的 DSC-7 型热分析仪上进行差示扫描热分析(DSC)以确定样品的热特性. 实验在 0.14 MPa 氩气气氛保护下进行, 其加热速率为 10 K/min. 用 Rigaku RINT 2500 x 射线衍射仪对试样的横截面进行 x 射线衍射(XRD)分析以确定样品的结构. 衍射仪用的是 Cu 靶 $K\alpha$ 辐射, 衬底用

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 50171075, 50031010 和 10174088)和国家高技术研究发展计划(批准号: 2001A A320703)资助的课题.

的是 Cu 衬底(带凹槽的铜片,把样品磨成粉后装入 Cu 凹槽并铺平).用 MS-7 SQUID 超导量子干涉磁强计测量样品不同温度下的磁滞回线.交流磁化率是在中科院物理所自行研制的多参数测量系统中测量的,所加的磁场强度为 796 A/m(100e).

3. 实验结果与讨论

图 1 是用吸铸的方法所得到的 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 合金的 DSC 曲线,加热速率为 10 K/min(插图是 x 射线衍射图).从曲线上可以见到一个很浅但温度范

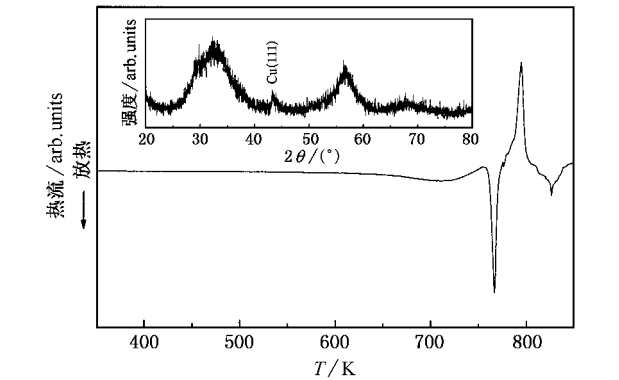


图 1 用吸铸法获得的 $\varnothing 5\text{mm}$ 的 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 合金的 DSC 结果(加热速率为 10 K/min,插图是 XRD 结果)

围很宽的放热峰(目前还不清楚其来源,还需要对它进一步研究),一个很尖锐但是比较窄的放热峰和一个尖锐的吸热峰.一般认为尖锐放热峰是由于 BMG 晶化所引起的放热反应,而吸热峰是由于熔化引起的吸热反应.DSC 结果证实该 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 试样中存在非晶相.为了进一步确定样品的结构,我们对试样进行了 x 射线衍射(XRD)分析,图 1 中插图是吸铸所得的 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 试样的 XRD 图.从图中可以看出样品的 XRD 图是由散射角 2θ 约为 32° 的主弥散峰和一个较弱的次强峰(2θ 值约为 57°)组成(中间小峰是 Cu 衬底的峰).XRD 结果进一步证实样品基本为非晶态结构.

$\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 大块金属玻璃在不同温度下的磁滞回线如图 2 所示,从图中可以看到,在室温下 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 是一种永磁性材料,矫顽力 H_c 约为 235 kA/m,剩余磁化强度 M_r 约为 $10.15\text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$,饱和磁化强度大约 $13\text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$.随着温度的降低,磁滞回线变化很大,矫顽力 H_c 先是增大,在 75 K 时增大到 1517 kA/m,以后又下降,到 15 K 时几乎和室温下

的矫顽力一样大.而饱和磁化强度 M_s 随着温度的降低逐渐增大,剩余磁化强度 M_r 随着温度的降低先是增大后是降低,但变化的幅度相对很小.表 1 给出了不同温度下的磁滞回线的磁性能参数.从不同温度下磁滞回线的形状和各磁性能参数变化趋势可以知道,随着温度的降低,样品内部可能发生了某种磁性物理机理的转变.

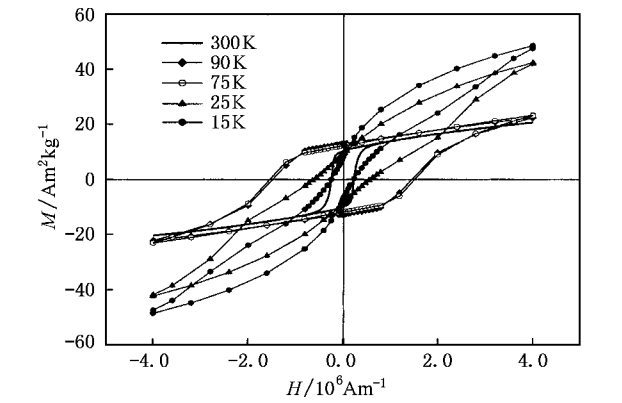


图 2 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 大块金属玻璃不同温度的磁滞回线

表 1 不同温度下 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 磁性能参数				
T/K	H_c (kA/m)	M_r (Am^2/kg)	M_s (略大于此值) (Am^2/kg)	M_r/M_s
300	235	10.15	13	0.78
90	1471	12.73	22	0.58
75	1517	12.07	23	0.52
25	600	8.94	42	0.21
15	240	7.86	48	0.16

图 3 是不同频率下交流磁化率随温度变化的结果.可以看到,交流磁化率对温度的曲线有一个温度

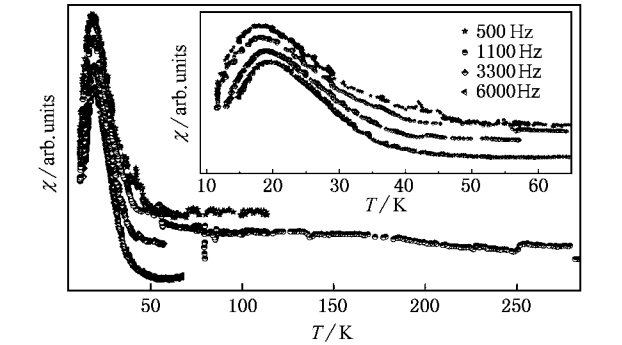


图 3 不同频率下 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 块体金属玻璃交流磁化率-温度关系

范围很大的峰包,峰值的位置在 18 K 左右.峰值的位置随着磁场频率的增加而向高温方向移动,这是自旋玻璃体系的特征^[16],说明体系存在自旋玻璃态.这可能是非晶基体的自旋磁矩在 18 K 以下被冻结的结果. $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{30}$ 、 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ BMGs 室温下高分辨率电镜和磁力显微镜(MFM)的研究^[6,7,13,14]发现合金里存在很多由 Nd、Fe 和 Co 组成的原子集团(clusters). x 射线衍射观察不出来这些尺寸为几个纳米的原子集团.原子集团之间存在强烈的交换耦合作用,是体系永磁性产生的原因^[14,15]. $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ BMG 在低温下($T < 75$ K)的宏观磁性可能是非晶基体磁矩和这些 clusters 磁矩的叠加结果.在 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ BMG 中非晶基体和 Nd、Fe 和 Co 原子集团有不同的居里温度,可分别表示为 T_{Cl} 和 T_{C2} .非晶基体的居里温度 T_{Cl} 大约为 50 K 左右,Nd、Fe 和 Co 原子集团的居里温度就是整个体系的居里温度 T_{C} .在 18 K 以下低温,由于相互作用能 $E_{ij} > k_{\text{B}}T$,相互作用压过了热运动,非晶基体自旋磁矩被冻结.自旋玻璃冻结以后,无论加多大的磁场都不可能使各个磁矩趋向一致,达到完全饱和^[16].因此从磁滞回线上我们看到即使加很大的磁场,磁化强度还是不能达到饱和.由于非晶基体的不均匀,在有的区域磁矩直接耦合形成大小不等的磁集团,这些低温下形成的磁集团具有较大的磁矩.随着温度的升高($T \gg 18$ K),热运动加剧,非晶基体自旋玻璃解冻,磁矩开始自由转动,低温下冻结形成的磁集团也被破坏,从而使磁畴的总磁矩变小.到 50 K 左右(即 T_{Cl})非

晶基体基本上是顺磁的,50 K 以上磁性主要来自 Nd、Fe 和 Co 组成的磁性原子集团的贡献(磁化率曲线上可以看到磁化率到 50 K 以后基本不变,由于 $\chi = \frac{dM}{dH}$,所加磁场 H 的大小是不变的,因此 50K 以后 M 基本不变),因此饱和磁化强度变小.当温度继续升高,热运动进一步加剧,这些磁性原子集团之间的相互作用被热运动所削弱,磁矩转动相对容易,因此矫顽力 H_{C} ,剩余磁化强度 M_{r} 都随温度的升高而减小.

4. 结 论

对 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ BMGs 低温磁性的研究结果获得:

1. 变频的交流磁化率测量结果表明 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ BMGs 体系中存在自旋玻璃态,冻结温度在 18 K 左右.
2. 随着温度的升高,磁滞回线的形状和矫顽力都发生很大的变化.矫顽力 H_{C} 和 M_{r} 都先是增大后减小,这可能是体系在 50 K 左右发生了磁性机理改变.在 50 K 以下宏观磁性可能是非晶基体和由 Nd、Fe 和 Co 组成的磁性原子集团磁矩的叠加,而在 50 K 以上主要是由 Nd、Fe 和 Co 组成的磁性原子集团磁矩的贡献.

本文工作得到了吴光恒研究员和张臻蓉博士的大力帮助,在此表示感谢!

[1] Zhang T, Inoue A, Masumoto T 1991 *Mater. Trans. JIM* **32** 1005
 [2] Peker A, Johnson W L 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 2342
 [3] He Y, Price C E, Poon S J and Shiflet G J 1994 *Phil. Mag. Lett.* **70** 371
 [4] Inoue A, Takeuchi A and Zhang T, 1998 *Metall. Mater. Trans.* **29** A 1779
 [5] Inoue A 1997 *Mater. Sci. Eng. A* **226-228** 357
 [6] Inoue A and Zhang T *et al* 1996 *Mater. Trans. JIM* **37** 636
 [7] Inoue A and Zhang T *et al* 1996 *Mater. Trans. JIM* **37** 99
 [8] Inoue A and Zhang T 1997 *Mater. Sci. Eng. A* **226-228** 393
 [9] Bai H Y, Luo J L, Chen Z J and Wang W H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 2697
 [10] Zhang J *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1747 [in Chinese] 张 杰等 2001 物理学报 **50** 1747
 [11] Tong C Z *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1559 [in Chinese] 佟存柱等 2002 物理学报 **51** 1559

[12] Chiriac H, Lupu N and Roa K V 2001 *Script Mater.* **44** 1379
 [13] Inoue A, Zhang T and Takeuchi A 1997 *IEEE Trans. Man.* **33** 3814
 [14] Wei B C, Wang W H and Pan M X *et al* 2001 *Phys. Rev. B* **64** 012406
 [15] Inoue A *Bulk Amorphous Alloys* (Practical Characteristics and Applications) Press by Trans Tech Publications Ltd, Switzerland
 [16] Cao L Z, Yan S S, Chen Z J 1999 *Low-temperature Physics* (Press of Science and Technology University in China, Hefei) [in Chinese] [曹烈兆、阎守胜、陈兆甲 1999 低温物理学(中国科技大学出版社,合肥)]
 [17] Al-Khafaji M A, Marashi S P H, Raiforth W M, Gibbs M R J, Davies H A, Bishop J E L and Heydon G 1998 *J. Magn. Magn. Mater.* **190** 48
 [18] Schneider S, Bracch A, Samwer K, Seibt M and Thiagarajan 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1749

[19]

Wang L , Ding J , Li Y , Feng Y P , Phuc N X and Dan N H 2001

J. Appl. Phys. **89** 8046

[20]

Fan G J , Loser W , Roth S , Eckert J and Schultz L 1999

Appl. Phys. Lett. **75** 2984

Investigation of magnetic properties at low temperatures

on permanent magnetic $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$

bulk metallic glass^{*}

Li Zheng^{1,2)}

Bai Hai-Yang²⁾

Chen Zhao-Jia²⁾

Pan Ming-Xiang²⁾

Zhao De-Qian²⁾

Wang Wan-Lu¹⁾

Wang Wei-Hua²⁾

¹⁾(*Department of Applied Sciences and Technology , College of Math & Physics , Chongqing University , Chongqing 400044 , China*)

²⁾(*Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China*)

(Received 25 July 2002 ; revised manuscript received 13 December 2002)

Abstract

The temperature dependence of magnetic properties for $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ bulk metallic glass is investigated. The results indicate that the $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ bulk metallic glass exhibits permanent magnetic behaviour at room temperature. The coercive force and the shape of hysteresis loops change markedly when temperature decreases. AC magnetic susceptibility is measured and a peak at about 18K is found. The peak moves towards high temperatures when the frequency is increased. This indicates that there are spin glass structures in the bulk metallic glass.

Keywords : bulk metallic glass , magnetic susceptibility at low temperature , spin glass

PACC : 6140D , 7550L

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant Nos. 50171075 ,50031010 and 10174088) and the National High Technology Development Program of China(Grant No. 2001A A320703).